



*UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA*

*FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS*

*INSTITUTO DE FÍSICA*

# Caracterización de suspensiones coloidales de nanopartículas metálicas sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor  
de la Universidad Nacional de La Plata en el área Física

David Muñetón Arboleda

Directora de Tesis: Dra. Lucía B. Scaffardi

Codirector de Tesis: Dr. Daniel C. Schinca

Lugar de trabajo: Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp)

Octubre de 2017





*UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA*

*FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS*

*INSTITUTO DE FÍSICA*

Caracterización de suspensiones coloidales de  
nanopartículas metálicas sintetizadas por  
ablación láser de pulsos ultracortos

Tesis Doctoral

**David Muñetón Arboleda**





*A Ceci, Sofi y Jose*



# Resumen

Durante las últimas décadas, la nanotecnología ha adquirido gran relevancia a nivel mundial en el ámbito científico y socio-económico. El constante estudio del comportamiento y desarrollo de materiales en la nanoescala permite, entre otras cosas, impulsar nuevos conocimientos e innumerables aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología que abarcan desde la biomedicina hasta las telecomunicaciones.

Los nanomateriales presentan propiedades físico-químicas muy diferentes de las que posee un material en estado macroscópico (*bulk*). Por lo tanto, el estudio de estas propiedades así como la síntesis de nanoestructuras, constituye un área de gran importancia no totalmente resuelta para el posible desarrollo de nuevos materiales y aplicaciones.

Esta Tesis doctoral tiene como objetivo general el estudio y caracterización de suspensiones coloidales de nanopartículas (NPs) esféricas sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos, combinando un aspecto de desarrollo experimental y otro teórico, con el fin de complementar ambos aspectos.

El desarrollo experimental se orienta en la síntesis de NPs esféricas por medio de la técnica de ablación láser de pulsos de femtosegundos de blancos sólidos de plata, níquel y hierro en medios líquidos (FLASiS, por sus siglas en inglés), a diferentes energías y en distintos medios. La elección de estos metales se basa en sus potenciales aplicaciones en compuestos

bactericidas, conservación de productos alimenticios, procesos catalíticos y diversas ramas de la nanomedicina como así también por su afinidad para formar materiales compuestos con propiedades ópticas específicas. Asimismo, para la caracterización morfológica, de tamaño, estructura y composición de los coloides se emplea principalmente la técnica de espectroscopía de extinción óptica (OES, por sus siglas en inglés), y para su complementación, se utilizan independientemente técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), difracción de electrones (ED, por sus siglas en inglés), espectroscopía y micro-espectroscopía Raman, dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés) y potencial z. Para coloides de NPs magnéticas, se analiza su respuesta mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés). Particularmente en el caso de Ag, además de la caracterización morfológica, de estructura y tamaño, se realiza el análisis de estabilidad a largo plazo de las suspensiones coloidales, usando agentes estabilizadores como almidón soluble (st) y citrato trisódico (TSC).

El aspecto teórico de esta Tesis abarca una descripción cualitativa y cuantitativa de la función dieléctrica de metales en la nanoescala, analizando la dependencia con el tamaño para radios inferiores a 10 nm, y el desarrollo de un novedoso método de regresión lineal para la determinación de los valores de la frecuencia de plasma  $\omega_p$  y la constante de amortiguamiento  $\gamma_{libre}$ , a partir del ajuste de la función dieléctrica experimental *bulk* para frecuencias bajas (longitudes de onda largas) utilizando el modelo de Drude. Estos parámetros son determinados para metales tales como Au, Ag, Cu, Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na, con los que es posible modelar luego, la función dieléctrica dependiente del tamaño.

Con el desarrollo de este modelado y la teoría de Mie, se analizan y ajustan teóricamente los espectros de extinción experimentales de Ag y Ni (técnica OES), reproduciendo computacionalmente la respuesta óptica de

sus coloides, para luego determinar la composición, estructura y distribución de tamaños de las NPs sintetizadas.

Por otra parte, se analiza la presencia de clusters metálicos de pocos átomos presentes en las suspensiones coloidales, formados durante el proceso de síntesis FLASiS, mediante el estudio de su fluorescencia. Este análisis se desarrolla en función de la energía usada para la síntesis, proporcionando la posibilidad de determinar la fluencia del láser que genera clusters con mayor eficiencia cuántica de luminiscencia. También se estudia la formación de fractales de NPs a partir de procesos de agregación limitada por difusión, durante el secado de las muestras coloidales para el desarrollo de algunas medidas experimentales como AFM y micro-espectroscopía Raman.

Finalmente y a modo de aplicación, se analiza como prueba de concepto la posibilidad de diseñar un sensor de partícula simple de contaminantes en agua, a partir del estudio de su resonancia plasmónica. Los coloides de NPs de Ag sintetizados por FLASiS en soluciones de TSC pueden llegar a ser un método viable para este sistema de sensado, debido al alto grado de monodispersión de tamaños conseguido.

**Palabras claves:** nanopartículas, resonancia plasmónica, función dieléctrica, ablación láser de pulsos ultracortos, espectroscopía de extinción óptica, clusters metálicos, fractales, sensor de partícula simple.



# Abstract

During the last decades, nanotechnology has acquired great relevance worldwide in the scientific and socio-economic fields. The constant study of the behavior and development of materials at the nanoscale, allows promoting new knowledge and innumerable applications in various fields of science and technology ranging from biomedicine to telecommunications.

Nanomaterials have physical and chemical properties that are very different from those of a macroscopic material. Therefore, the study of these properties as well as the synthesis of nanostructures, constitutes an area of great importance not totally solved for the possible development of new materials and applications.

The general objective of this doctoral thesis is the study and characterization of colloidal suspensions of spherical nanoparticles (NPs) synthesized by ultrashort pulse laser ablation, combining an aspect of experimental and theoretical development, in order to complement both aspects.

The experimental development is oriented in the synthesis of spherical NPs implementing the technique of laser ablation of femtosecond pulses of solid targets of silver, nickel and iron, at different energies and in different media. The choice of these metals is based on their potential applications in bactericidal compounds, preservation of food products, catalytic processes and various branches of nanomedicine as well as their affinity to form composite materials with specific optical properties. Likewise, for the morphological characterization, size, structure and

composition of the colloids, the technique of optical extinction spectroscopy (OES) is mainly used, and for its complementation, techniques are independently used such as Atomic force microscopy, (AFM), transmission electron microscopy (TEM), electron diffraction (ED), Raman and micro-Raman spectroscopy, scattering of X-rays at small angle (SAXS), z potential and, for some colloids, their magnetic response is analyzed by means of vibrating sample magnetometry (VSM). Particularly in the case of Ag, in addition to the morphological characterization, structure and size, the analysis of long-term stability of the colloidal suspensions is carried out, using stabilizing agents such as soluble starch (st) and trisodium citrate (TSC).

The theoretical aspect of this Thesis covers a qualitative and quantitative description of the dielectric function of metals at the nanoscale, analyzing the dependence with size for radii less than 10 nm, and the development of a novel linear regression method for the determination of the values of the plasma frequency  $\omega_p$  and the damping constant  $\gamma_{libre}$ , from the adjustment of the bulk experimental dielectric function for low frequencies (long wavelengths) using the Drude model. These parameters are determined for metals such as Au, Ag, Cu, Ni, Mo, W, Pb, Zn and Na, with which it is possible to model the size-dependent dielectric function.

With the development of this modeling and Mie theory, the experimental extinction spectra of Ag and Ni (OES technique) are theoretically analyzed and fitted, reproducing computationally the optical response of their colloids, to later determine the composition, structure and sizes distribution of the NPs synthesized.

On the other hand, the presence of metal clusters of few atoms in the colloidal suspensions formed during the synthesis by laser ablation of femtoseconds in solution (FLASiS), is analyzed by means of their fluorescence. This analysis is developed based on the energy used for the synthesis, providing the possibility of determining the fluence of the laser that generates clusters with higher luminescence. The formation of fractals



of NPs is also studied from diffusion-limited aggregation processes, during the drying of the colloidal samples for the development of some experimental measurements such as AFM and micro-Raman spectroscopy.

Finally, and as an application, the possibility of designing a simple particle sensor of pollutants in water is analyzed as a proof of concept, based on the study of its plasmonic resonance. The colloids of Ag synthesized by FLASiS in TSC solutions are able to become a viable method for this sensing system, due to the high degree of monodispersion of sizes achieved.

**Keywords:** nanoparticles, plasmonic resonance, dielectric function, ultrashort pulse laser ablation, optical extinction spectroscopy, metal clusters, fractals, single particle sensor.



# Contenido

Resumen	vii
Abstract	xi
1. Introducción	1
2. Extinción de luz por esferas pequeñas	13
2. 1. Teoría de Mie	14
2. 2. Estudio de la función dieléctrica para metales	25
2. 2. 1. Nueva expresión para la función dieléctrica dependiente del tamaño	32
2. 2. 2. Determinación de los parámetros de Drude: $\gamma_{libre}$ y $\omega_p$	36
2. 2. 2. 1. Parámetros de Drude ( $\gamma_{libre}$ y $\omega_p$ ) determinados para algunos metales	38
2. 2. 3. Función dieléctrica dependiente del tamaño para algunos metales	49
2. 3. Análisis del comportamiento de los espectros de extinción teóricos	53
2. 3. 1. Características espectrales de nanopartículas de plata	56
2. 3. 2. Características espectrales de nanopartículas de níquel	64
2. 3. 3. Espectros de extinción producidos por NPs con una distribución log-normal de tamaños	68

3. Síntesis de nanopartículas metálicas por ablación láser de femtosegundos	73
3. 1. Arreglo experimental de la síntesis mediante FLASiS	77
3. 2. Técnicas de caracterización	80
3. 2. 1. Espectroscopía de extinción óptica	80
3. 2. 2. Técnicas complementarias de análisis	83
3. 2. 2. 1. Espectroscopía y micro-espectroscopía Raman	83
3. 2. 2. 2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	86
3. 2. 2. 3. Microscopía de transmisión electrónica (TEM) y difracción de electrones (ED)	87
3. 2. 2. 4. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)	89
3. 2. 2. 5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	90
3. 2. 2. 6. Espectroscopía de fluorescencia	92
4. Caracterización de suspensiones coloidales de NPs metálicas no magnéticas	93
4. 1. Distancia media entre partículas en una suspensión coloidal	95
4. 2. Medida de la concentración de NPs presentes en una suspensión coloidal	97
4. 3. Caracterización de suspensiones coloidales de NPs de plata	100
4. 3. 1. Coloides de NPs de Ag en agua	100
4. 3. 1. 1. Análisis espectral: composición y distribución de tamaños	100
4. 3. 1. 2. Análisis de microscopía: morfología y determinación de tamaños	105
4. 3. 1. 3. Análisis de micro-espectroscopía Raman	108
4. 3. 2. Coloides de NPs de Ag en soluciones acuosas de st	109

4. 3. 2. 1.	Efecto de la concentración de st en las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS	120
4. 3. 2. 2.	Análisis de estabilidad de suspensiones coloidales de Ag obtenidas por FLASiS y por reducción química utilizando st como estabilizador	127
4. 3. 3.	Coloides de NPs de Ag en soluciones acuosas de TSC	137
4. 3. 3. 1.	Análisis espectral: composición y distribución de tamaños	138
4. 3. 3. 2.	Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños	141
4. 3. 3. 3.	Análisis de espectroscopía y micro-espectroscopía Raman	147
4. 3. 3. 4.	Influencia de la concentración de TSC en el tamaño y las características plasmónicas de las NPs de Ag sintetizadas por FLASiS	150
4. 3. 3. 5.	Análisis de estabilidad de suspensiones coloidales de NPs de Ag obtenidas por FLASiS y reducción química usando TSC como estabilizador	157
4. 4.	Concentración de NPs en función del tiempo de ablación	165
5.	Caracterización de suspensiones coloidales de NPs metálicas magnéticas	169
5. 1.	Caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Ni	170
5. 1. 1.	Suspensiones coloidales de NPs de Ni en n-heptano	171
5. 1. 1. 1.	Análisis espectral: composición y distribución de tamaños	172
5. 1. 1. 2.	Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños	174
5. 1. 2.	Suspensiones coloidales de NPs de Ni en agua	177

5. 1. 2. 1.	Análisis espectral: composición y distribución de tamaños	177
5. 1. 2. 2.	Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños	181
5. 1. 2. 3.	Propiedades magnéticas de Ni en agua y n-heptano	185
5. 2.	Caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Fe	187
5. 2. 1.	Análisis espectral	188
5. 2. 2.	Suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua y en solución de TSC	191
5. 2. 2. 1.	Análisis de micro-espectroscopía Raman	191
5. 2. 2. 2.	Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños	195
5. 2. 2. 3.	Análisis mediante SAXS: determinación de tamaños	201
5. 2. 2. 4.	Análisis de las propiedades magnéticas	204
5. 2. 3.	Suspensiones coloidales de NPs de Fe en acetona y etanol	206
5. 2. 3. 1.	Análisis de micro-espectroscopía Raman	206
5. 2. 3. 2.	Análisis de microscopía: morfología y determinación de tamaños	208
5. 2. 3. 3.	Análisis de las propiedades magnéticas	212
6.	Caracterización de clusters y fractales	215
6. 1.	Fluorescencia de clusters metálicos de pocos átomos	216
6. 1. 1.	Energía de Fermi	218
6. 2.	Formación de bandas en metales	218
6. 3.	Fluorescencia de clusters	220
6. 3. 1.	Fluorescencia de clusters de Ag, Ni, Al y Cu sintetizados por FLASiS	222
6. 3. 1. 1.	Fluorescencia del H <sub>2</sub> O	223

6. 3. 2. Fluorescencia de clusters de Ag fabricados mediante FLASiS con diferentes energías	228
6. 4. Estructuras auto-ensambladas de NPs de Fe sintetizadas por FLASiS	232
7. Sensor de partícula simple de contaminantes en agua	237
7. 1. Ecuación de Bruggeman	238
7. 2. Espectros de extinción de NPs de Ag en agua contaminada con etanol	240
7. 3. Propuesta de procedimiento experimental para la determinación del grado de contaminación en agua	243
8. Conclusiones	245
8. 1. Tareas futuras	256
9. Producido en la Tesis	257
10. Bibliografía	271
Agradecimientos	299

---

## Tabla de abreviaciones

---

AFM	Microscopía de fuerza atómica
ED	Difracción de electrones
FLASiS	Síntesis por ablación láser de femtosegundo en solución
FIR	Infrarrojo lejano
FWHM	Ancho total a altura media
MO	Microscopía óptica
NPs	Nanopartículas
OES	Espectroscopía de extinción óptica
SAXS	Dispersión de rayos X a bajo ángulo
SDS	Dodecilsulfato sódico
PVP	Polivinilpirrolidona
SPR	Resonancia del Plasmón Superficial
st	Almidón soluble
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TSC	Citrato trisódico
VSM	Magnetometría de muestra vibrante
RMSD	Desviación de la raíz cuadrática media

---



# Capítulo 1

## Introducción

Las nanoestructuras metálicas han recibido una atención cada vez mayor en varios campos de la ciencia básica y aplicada, debido a que en el rango nanométrico los metales exhiben propiedades interesantes para múltiples aplicaciones [1–8], entre ellas las ópticas [9]. Las nanopartículas (NPs) en suspensión coloidal [1] son uno de los sistemas nanoestructurados que permite observar todo este cambio fenomenológico al que se hace referencia, y son un vehículo apropiado para la incorporación de material en otros sistemas más complejos, tales como compósitos.

Desde hace varios años el estudio de las NPs metálicas se ha centrado preferentemente en aquellas compuestas por los metales nobles más comunes (Au, Ag, Cu, Pt) básicamente por sus características de respuesta óptica en el rango visible, escasa reactividad química y biocompatibilidad. Particularmente las amplias propiedades antimicrobianas y bactericidas [10–15] de las NPs de Ag juegan un papel importante en varios campos relacionados con la vida, como la biomedicina, diseño de biosensores [16, 17], empaquetado de alimentos, purificación de agua [18, 19], entre otros. Como otro ejemplo, las NPs de Au se utilizan como vehículos para transporte localizado de fármacos para diagnóstico y tratamiento [20–22].

Sin embargo, pocos trabajos se dedican a explorar metales fuera del grupo de los metales nobles comunes, que tienen aplicaciones específicas en

diferentes áreas de ciencia y tecnología. Por ejemplo, las NPs de Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na presentan aplicaciones atractivas en las áreas de biomedicina [23–31], ciencia de materiales [27, 32], agronomía [33, 34], catálisis [35], almacenamiento de información [35], superparamagnetismo [36, 37], sensores [38], dispositivos electrónicos [25], celdas solares [39], y producción de hidrógeno [40].

Dentro de este grupo de metales, es interesante el estudio y la caracterización de NPs con propiedades magnéticas como el Ni y el Fe [36, 41–44], debido a sus amplias aplicaciones en diagnóstico y terapéutica como la focalización magnética de genes y células, la hipertermia magnética [44–46], como agentes de contraste en resonancia magnética (MRI) [47], administración de fármacos [48], catalizadores [35, 49], control de metales contaminantes [50, 51], almacenamiento de información [35], baterías a gran escala [52], entre otras.

Para la mayoría de las aplicaciones mencionadas, las NPs suelen presentarse en forma de suspensión coloidal, para lo cual existen diferentes métodos de síntesis de este tipo de sistemas [53, 54]. Una de las técnicas más tradicionales *bottom-up*, se basa en la síntesis química a partir de precursores inorgánicos que proporcionan un buen control de tamaño. En este tipo de síntesis, se producen iones metálicos a partir de la disociación salina, los cuales se reducen adecuadamente para formar átomos metálicos neutros que se nuclean para formar finalmente las NPs. La forma y tamaño de éstas dependen de la tasa relativa de estos procesos, controlados mediante la modificación de los parámetros de reacción [55–57]. El problema de este tipo de síntesis es la presencia de residuos químicos en la suspensión coloidal final, que pueden ser indeseados para ciertas aplicaciones. Este hecho genera nuevas dificultades ya que se agregan protocolos de limpieza sobre las suspensiones coloidales así fabricadas.

Por tal motivo es necesario utilizar un método para obtener suspensiones de NPs libre de residuos químicos. Esta situación ha

impulsado la investigación hacia la ablación láser de blancos sólidos en medios líquidos como una nueva alternativa de fabricación de NPs metálicas [58–60]. Esta técnica de generación de NPs consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia en un blanco metálico *bulk* sumergido en el solvente donde se desea generar la suspensión coloidal. La energía del pulso láser es absorbida por el blanco, produciendo una onda de choque que viaja en todas direcciones desde el punto de incidencia del láser, junto con una pluma de plasma que contiene el material ablacionado (proceso *top-down*). Estas expansiones producen una disminución de la temperatura del plasma que, junto con la burbuja de cavitación, actúan como reactor para la formación de NPs a través de la condensación del material expulsado [59, 61] (proceso *bottom-up*). En este sentido, la ablación láser resulta ser una técnica híbrida entre los procesos *top-down* y *bottom-up*.

Cuando la síntesis de NPs por ablación láser se realiza en el régimen de los femtosegundos (fs), las intensidades extremas involucradas y el corto tiempo de interacción impiden la aparición de fenómenos térmicos durante la ionización rápida que sufre el blanco metálico ( $< 1$  picosegundo). Este proceso induce la expulsión de material por parte del *bulk*, que finalmente se nuclea y forma NPs con morfología esférica de pocos nanómetros. Las NPs generadas exhiben estructura sin recubrimiento (simples) o con recubrimiento (core-shell) [62, 63]. Por estas razones es interesante investigar y caracterizar las suspensiones coloidales producidas por ablación láser de femtosegundos en solución (FLASiS).

Una vez generada la suspensión coloidal por FLASiS en distintos medios, la etapa que sigue es la caracterización de sus propiedades físicas y de las características morfológicas de las NPs presentes en ella, con el objetivo de orientar su uso en diferentes aplicaciones.

La espectroscopía de extinción óptica (OES) es una vía de caracterización que viene siendo usada ampliamente debido a que es una técnica no invasiva a la hora de realizar la medición [64–68]. OES es

apropiada para muestras de tipo coloidal puesto que sondea un número de partículas estadísticamente relevante (entre  $10^{10}$  y  $10^{11}$ ) y puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la distribución del tamaño de partícula, estructura y densidad numérica. Esta técnica se basa en el estudio teórico de la interacción de una onda electromagnética con estructuras esféricas, que fue realizado por Gustav Mie en los años anteriores a 1908 [69]. Este estudio, conocido como teoría de Mie, se basa en la solución de las ecuaciones de Maxwell en coordenadas esféricas, a partir del cual se determina el scattering, la extinción y la absorción de luz, producidos por una esfera inmersa en un medio ambiente dieléctrico. Las expresiones matemáticas obtenidas dependen del índice de refracción del medio circundante, de la geometría y del material de la esfera. Esta última dependencia se da a través del índice de refracción que debe estar bien caracterizado. Para el caso de NPs metálicas, el índice de refracción está unívocamente relacionado con la función dieléctrica, que porta información de las transiciones electrónicas del material.

Debido a su simpleza, el modelo de Drude es el más efectivo para estudiar la función dieléctrica de metales. Este modelo parte de considerar el metal como una matriz de iones positivos fijos rodeados por un mar de electrones esencialmente libres. Cuando una onda electromagnética interactúa con el metal, los electrones se ven obligados a oscilar de manera forzada por la onda incidente. La función dieléctrica puede escribirse entonces como la de un oscilador forzado que depende de dos parámetros: la frecuencia de plasma  $\omega_p$  y la constante de amortiguamiento de los electrones libres  $\gamma_{libre}$  [70].

Estos parámetros fueron determinados generalmente en la literatura en base a la aproximación matemática  $\omega \gg \gamma_{libre}$ , lo que permitió construir una relación lineal entre la parte real de la función dieléctrica ( $\epsilon'(\omega)$ ) y  $\lambda^2$ , con lo cual se obtuvieron valores de  $\omega_p$  para diferentes metales [71–74]. Sin embargo, dicha aproximación restringe los valores de frecuencia a la región

UV profunda y UV [71, 72, 75], donde el modelo Drude no describe adecuadamente la función dieléctrica ya que, para estos valores de frecuencias se debe considerar la contribución de transiciones de electrones ligados. En este trabajo de Tesis se desarrolla un método novedoso para determinar los parámetros del modelo Drude  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$ , levantando la restricción de frecuencias altas, dada por la aproximación antes mencionada. Con este método se determinan en esta Tesis estos parámetros para Ni, Mo, W, Pb, Zn, Na, Au, Ag, Cu, Fe, Pt, Ti, Ta, Al y V. Los valores determinados de  $\omega_p$  y  $\gamma_{libre}$  permiten un ajuste mucho más preciso de los valores discretos de la función dieléctrica experimental *bulk* en un rango de longitud de onda más amplio, incluyendo el visible y el IR lejano (FIR). La fiabilidad de la función dieléctrica obtenida a partir de estos parámetros, mejora la descripción teórica de las propiedades ópticas en *bulk* de estos metales, que es la base para calcular la respuesta óptica en la escala nanométrica.

Por lo tanto, este trabajo de Tesis no se agota en la descripción mejorada de la función dieléctrica *bulk* para un amplio rango de longitudes de onda, sino que avanza hacia la descripción de una apropiada función dieléctrica que describa el comportamiento en la nanoescala.

En la actualidad existen diferentes modelos cuantitativos y cualitativos para describir dichos cambios, muchos de éstos se basan en el enfoque *top-down*, que consisten en realizar correcciones a los modelos que describen la materia en tamaños macroscópicos, de tal forma que sean aplicables para tamaños nanoscópicos. Con este tipo de construcción teórica, los estudios de la interacción radiación-materia a escala nanométrica pueden llevarse a cabo sin la necesidad de entrar en cálculos puramente mecano-cuánticos.

Cuando los metales están en la escala nanométrica, se deben tener en cuenta ciertas consideraciones. Para el caso de NPs con radios menores a 20 nm, la función dieléctrica compleja se hace dependiente del tamaño y se

modela a través de la introducción de un término aditivo a  $\gamma_{libre}$  que depende inversamente del radio de la NP y por otro lado, debe considerarse la contribución de transiciones de electrones ligados que también depende del tamaño de la NP. De esta forma, la función dieléctrica en la nanoescala se puede escribir como la suma de tres términos: la función dieléctrica experimental para tamaños *bulk* junto con dos términos correctivos por tamaño, uno debido a los electrones libres (transiciones intrabanda) y el otro a los electrones ligados (transiciones interbandas) [70, 76].

De esta manera, en base al conocimiento de la función dieléctrica corregida por tamaño, se muestra el cálculo teórico de la sección eficaz de extinción producida por NPs metálicas que presentan diferentes tamaños y estructuras usando la teoría de Mie. Estos cálculos permiten ajustar el espectro experimental de extinción óptica de suspensiones coloidales de NPs sintetizadas por FLASiS en diferentes solventes, utilizando la distribución de tamaños y estructuras como parámetros de ajuste.

Para complementar la caracterización por OES de los coloides obtenidos, se utilizan otras técnicas experimentales por ejemplo las microscópicas de fuerza atómica (AFM) y electrónica de transmisión (TEM), y difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Con ellas se puede comprobar la morfología esférica y la distribución de tamaños de las NPs. Particularmente, con TEM se comprueba la presencia de estructuras core-shell de NPs oxidadas y huecas. Usando medidas SAXS se determina de manera paralela e independiente la distribución de tamaños. Para algunas suspensiones coloidales se desarrollan medidas de difracción de electrones (ED) con las que se determina la composición de fases de las NPs. La presencia de óxido en las suspensiones es determinada y analizada análogamente mediante espectroscopía y micro-espectroscopía Raman.

Complementariamente, para el caso de suspensiones coloidales de NPs magnéticas, su caracterización se desarrolla a través de la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM).

A partir de todas estas herramientas teóricas, conceptuales y experimentales, esta Tesis se enfoca en la caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Ag, Ni y Fe sintetizadas mediante FLASiS.

En el caso de la plata, algunos autores han informado sobre síntesis química utilizando almidón (st) como estabilizador y diferentes agentes reductores como maltosa, glucosa y  $\text{NaBH}_4$  [77, 78]. También resulta necesario a veces funcionalizar las NPs con diferentes moléculas o biomoléculas durante o después de la síntesis para diferentes aplicaciones [79]. El control de la distribución de tamaños y la estabilidad de las NPs de Ag es una característica clave en muchas aplicaciones, como por ejemplo, en la remediación bacteriológica para la industria alimentaria [18, 19]. Los polímeros naturales como el st y el quitosano se han usado para estabilizar NPs de Ag [60] sintetizadas mediante ablación láser utilizando un Q-switch Nd:YAG centrado en 1064 nm. La influencia de los polímeros naturales como agentes estabilizadores biocompatibles de suspensiones coloidales de NPs de Ag producidas por láser no se ha investigado en el régimen de fs, ni en lo que se refiere al tamaño, estructura y especies de NPs, y tampoco a la comparación de estabilidad con el método de síntesis química. En esta Tesis se analiza comparativamente la distribución de tamaños y la estructura de NPs de Ag presentes en suspensiones coloidales sintetizadas mediante FLASiS por un lado, y un método de reducción de sal de plata por el otro. En ambos casos se usa una solución acuosa de st. Particularmente, se realiza un estudio más exhaustivo para el caso de FLASiS, en donde se presentan la distribución de tamaños y estructura de las NPs en función de las concentraciones de st y las energías por pulso del láser. Las muestras se caracterizan con OES, micro-espectroscopía Raman y TEM. Al mismo tiempo, se lleva a cabo un análisis de estabilidad de las suspensiones coloidales sintetizadas por ambos métodos en solución de 1% de st. Este análisis se basa en el seguimiento de la evolución de las características espectrales tales como posición y ancho total a altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) de la resonancia plasmónica de los espectros de

extinción experimentales. La perspectiva de los resultados de caracterización y estabilidad se pueden aplicar para estudiar la capacidad de las NPs como agentes anti-microbianos en envases activos en la industria alimentaria.

Si bien los resultados de estabilidad que se obtienen al sintetizar suspensiones coloidales de NPs de Ag en soluciones de st son prometedores, es interesante encontrar otros agentes que cumplan con este mismo objetivo. Para conseguir condiciones de estabilidad a largo plazo de las suspensiones coloidales, diferentes autores han estudiado múltiples compuestos químicos. Mafuné *et al.* [58] emplearon diferentes concentraciones de dodecilsulfato de sodio (SDS) para estabilizar las NPs fabricadas por ablación láser de ns usando diferentes energías. Estos autores encontraron muy buena estabilidad cuando la superficie de las NPs se recubre con capas dobles de SDS. Usando un método de síntesis similar Bae *et al.* [80] obtuvieron coloides de NPs de plata en soluciones acuosas de NaCl con diferentes concentraciones, obteniendo una reducción del tamaño de partícula promedio. Sin embargo, concluyen que la adición de NaCl produce coloides menos estables que en agua pura. Otros autores han utilizado el citrato de trisódico (TSC) como agente reductor y estabilizador de NPs de Ag en síntesis por vía química [81]. El uso de este último compuesto químico no ha sido explorado en la síntesis de NPs por ablación láser en el régimen de los fs. En esta Tesis se sintetizan suspensiones coloidales de NPs de Ag mediante FLASiS empleando dos energías por pulso en soluciones con diferentes concentraciones de TSC. La distribución de tamaños, la estructura y las características espectrales de las NPs de Ag obtenidas se analizaron mediante OES. Los resultados de la morfología son cotejados con medidas AFM y TEM, mientras que esta última técnica microscópica se utiliza también para un análisis estructural de las NPs. Igualmente se estudia la composición y las posibles interacciones de las NPs con la molécula de TSC adyacentes utilizando micro-espectroscopía Raman. Se observa además la influencia de la concentración de TSC en las



características espectrales de las suspensiones coloidales y en la distribución de tamaños de las NPs de Ag. Las propiedades de estabilidad a largo plazo de las suspensiones coloidales generadas se examinan registrando la evolución de los espectros de extinción experimentales junto con las mediciones del potencial zeta desde el momento de la fabricación hasta un año después. Los resultados se comparan con la síntesis por vía química de reducción de sal usando TSC como estabilizador.

En cuanto al caso de suspensiones coloidales de NPs Ni, diferentes autores han reportado su síntesis mediante ablación láser con distintos regímenes. Por ejemplo Liu *et al.* [82] observaron las propiedades morfológicas y estructurales de las NPs de Ni generadas por ablación láser con pulsos de 500 fs en gas a baja presión. Estos mismos autores probaron que al limitar la fluencia del láser por debajo del umbral de formación de plasma, se puede evitar la generación de partículas grandes. Además, variando los gases de fondo, se obtuvieron estructuras core-shell Ni@NiO. Amoruso *et al.* [83] utilizaron pulsos de láser de 300 fs enfocados en un blanco de Ni en vacío para estudiar la dinámica de expansión de las especies ablacionadas mediante fotografía rápida y espectroscopía de emisión óptica. Dudoitis *et al.* [84] generaron NPs de Ni en argón y aire empleando un láser Nd: YAG en dos regímenes de pulsos diferentes, 15 ns y 10 ps, describiendo la influencia de la intensidad del láser y las capacidades térmicas en la temperatura alcanzada por los electrones y la red. Jaleh *et al.* [85] trabajaron con un láser Nd:YAG de alta repetición de 240 ns de ancho de pulso para la ablación de una placa de Ni pura inmersa en metanol con polivinilpirrolidona (PVP). Determinaron la presencia de NPs de Ni registrando su plasmón de superficie localizado a través de espectroscopía óptica. Jung y Choi [86] ablacionaron un blanco de Ni con un láser Nd:YAG usando su longitud de onda fundamental en diferentes solventes para estudiar su fase cristalográfica final. Concluyeron que la fase está relacionada con los factores termodinámicos de la pluma de plasma inducida por el láser y con el calor específico de los solventes. Musaev *et al.* [87]

sintetizaron coloides de NPs de Ni en agua mediante ablación con un láser de nitrógeno pulsado de 10 ns, determinando su composición usando difracción de rayos X.

Sin embargo, no existen trabajos previos que informen sobre la síntesis y caracterización de NPs de Ni obtenidas utilizando la ablación láser en el régimen de los fs en medios líquidos. En esta Tesis, se presentan las características estructurales, la densidad numérica y la distribución de tamaño de NPs de Ni generadas mediante FLASiS en n-heptano y agua. Se determina la presencia de NPs simples de Ni, de NPs core-shell Ni@NiO y NPs huecas de Ni. Además, se proponen posibles mecanismos para la formación de estas estructuras. Los coloides se caracterizan paralelamente mediante AFM, TEM y ED, cuyos resultados estructurales y de tamaño concuerdan con los obtenidos por OES.

En lo que se refiere a suspensiones coloidales de NPs de Fe, muchos autores han utilizado la ablación láser de ns, junto con la coprecipitación, para su síntesis en diferentes solventes con el objetivo de estudiar sus propiedades magnéticas, ópticas y estructurales [88–93]. Liu *et al.* [88] reportaron la fabricación de NPs de FeO mediante ablación láser de ns de una placa de hierro puro en solución acuosa de PVP. El tamaño de partícula lo controlan a través de la concentración de PVP debido al efecto de limitación y a la interacción repulsiva del solvente. Empleando el mismo tipo de síntesis Vitta *et al.* [89] obtuvieron NPs de  $\alpha$ -Fe en solución de SDS. La caracterización de estas NPs demostró que su morfología consiste en un núcleo de hierro de valencia cero, rodeado de especies oxidadas. Los espectros de extinción óptica manifiestan un pico de absorción que depende del PH del solvente. Amendola *et al.* [90, 91] mostraron que la ablación láser de ns de un blanco de hierro en diferentes solventes orgánicos es un método adecuado para obtener una variedad de nanoestructuras magnéticas, donde dependiendo del solvente, se observan NPs con diferentes composiciones y estructuras, incluido el carburo de hierro. Maneeratanasarn *et al.* [93]

sintetizaron NPs de Fe mediante ablación láser de ns de un blanco de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en agua, acetona y etanol. Mostraron que es posible la formación de hierro metálico en los tres solventes utilizando un blanco de óxido de Fe específico, logrando así una mejor cristalinidad en los solventes orgánicos. Sin embargo no existen trabajos previos sobre la síntesis de suspensiones coloidales de NPs de Fe en medios líquidos en el régimen de los fs. En este marco, se estudian en esta Tesis las características ópticas, magnéticas y estructurales de NPs de Fe producidas mediante FLASiS en cuatro solventes diferentes: agua, solución acuosa de TSC, acetona y etanol. Las suspensiones se caracterizan con diferentes técnicas como OES, VSM, micro-espectroscopía Raman, AFM, TEM, ED y SAXS. Con estas técnicas, se evalúa la estructura, la distribución de tamaños, la composición y la magnetización de las NPs.

También, se presentan dos casos especiales de estructuras metálicas encontradas durante la síntesis y caracterización de coloides producidos por FLASiS: clusters de pocos átomos y nanoestructuras auto-ensambladas.

Durante la síntesis de NPs por FLASiS, puede ocurrir que se formen pequeñas estructuras estables denominadas clusters de pocos átomos. La aparición de estas estructuras se explica debido el desprendimiento de átomos metálicos durante el proceso de ablación, quedando suspendidos de manera independiente en el coloide sin alcanzar la nucleación suficiente para formar NPs de mayor volumen. Si bien estas estructuras coexisten con las partículas antes mencionadas de radios del orden de unos pocos nanómetros, su caracterización y estudio no puede ser abordado mediante las técnicas tradicionales implementadas para NPs de tamaños mayores ( $R > 1$  nm). Al realizar múltiples análisis de imágenes por microscopías TEM y AFM, se pudo observar estructuras de tamaños subnanométricos muy poco definidas, que sugerían la presencia de clusters de pocos átomos. Diferentes autores han estudiado este tipo de estructuras mediante técnicas de fluorescencia [94–100]. En este trabajo de Tesis se resumen los conceptos

básicos de la formación de bandas en sólidos y se discute la modificación del esquema de bandas en la escala nanométrica para sustentar la detección indirecta de clusters metálicos de pocos átomos a través de la medida de fluorescencia, mostrándose los resultados para suspensiones coloidales de NPs de Ag, Ni, Al y Cu. Particularmente, para el caso de suspensiones coloidales de NPs de Ag se analiza la eficiencia cuántica de la fluorescencia de los clusters en función de la energía utilizada para la síntesis por FLASiS y de la longitud de onda de excitación.

Por otro lado, se estudian patrones de auto-ensamblado de tipo fractal en muestras de NPs de Fe sintetizadas por FLASiS al ser caracterizadas por micro-espectroscopía Raman, AFM y TEM. En el caso de las microscopías, fue posible observar estructuras fractales en un rango de escalas que abarcan dos órdenes de magnitud, mostrando la propiedad de similitud e invariancia con la escala. Las imágenes fractales registradas con microscopía óptica de las muestras preparadas para las medidas de micro-espectroscopía Raman, presentan patrones de percolación y de ramificación central. Del mismo modo en esta Tesis se encuentran por primera vez, estructuras anulares de NPs de Fe auto-ensambladas en el análisis por microscopía AFM.

Finalmente, aprovechando la diferente interacción que presentan los materiales nanoestructurados en función de su tamaño y de las características del entorno, se analiza la posibilidad de su utilización como elementos sensores [11, 101–110]. A partir de los resultados de la caracterización de las suspensiones coloidales de NPs de Ag mediante OES y del análisis teórico de la respuesta óptica de una NP simple de Ag, se postulan el diseño de un sensor de partícula simple de contaminantes en agua. Esta postulación es viable debido a las propiedades de monodispersión obtenidas usando TSC, que inhibe la coalescencia y el crecimiento de las NPs durante la síntesis con FLASiS.

## Capítulo 2

# Extinción de luz por esferas pequeñas

Cuando un haz de luz interactúa con una partícula, se originan fenómenos ópticos característicos relacionados con la cantidad de luz absorbida como así también con la cantidad de luz irradiada en otras direcciones (luz dispersada o “scattering”), siendo ambos fenómenos dependientes de la geometría, tamaño, tipo de material, estructura y medio que rodea a la partícula. En este marco, la descripción matemática concerniente a la absorción y al scattering de luz producidos por una partícula esférica de radio e índice de refracción arbitrarios, fue desarrollada por Gustav Mie [69] en 1908, en un esfuerzo por entender los diversos colores manifestados por pequeñas partículas de oro suspendidas en agua. Esta construcción matemática se fundamenta en la descripción microscópica del índice de refracción de los materiales. Para el caso de los metales, las propiedades ópticas pueden ser descriptas con la función dieléctrica, ya que contiene información sobre cómo reacciona un sistema frente a la aplicación de un campo externo, y permite, a partir de un modelo simple de dinámica electrónica, caracterizar la estructura microscópica de la materia.

En este Capítulo, por una parte, se desarrollan los conceptos básicos relacionados a la respuesta de partículas esféricas pequeñas cuando sobre

ellas incide una onda electromagnética. Para los cálculos del fenómeno de extinción de partículas esféricas de tamaño e índice de refracción arbitrarios, se resumen los conceptos teóricos basados en la teoría de Mie [70], y se realiza un estudio sobre la función dieléctrica de metales dependiente del tamaño a partir de su comportamiento en “volumen” o *bulk*, desarrollando para ello un modelado apropiado.

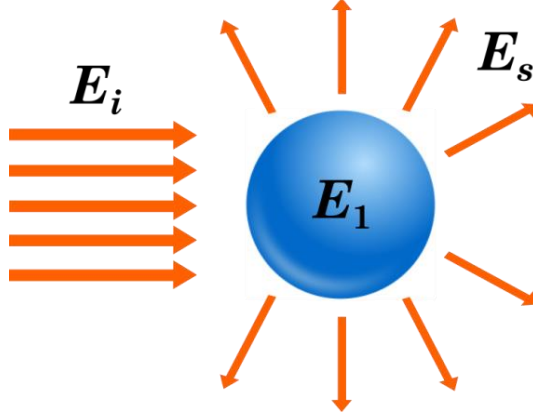
Por otra parte, se utiliza la teoría de Mie y el modelado de la función dieléctrica dependiente del tamaño para la implementación de los programas de cálculos de extinción óptica, que serán usados más adelante para la caracterización de las suspensiones coloidales de NPs metálicas.

En esta Tesis se emplea la palabra “scattering” en lugar de la palabra en español “dispersión”. En este marco la palabra scattering se utiliza para hacer referencia al proceso de redistribución de la luz cuando una onda electromagnética interactúa con un objeto. En óptica la palabra dispersión se refiere a la dependencia de la velocidad de propagación de una onda electromagnética en un material en función de su longitud de onda. Por tal motivo, para evitar ambigüedades se ha decidido emplear la palabra “scattering”.

## 2. 1. Teoría de Mie

La interacción de una onda electromagnética con una partícula esférica, da origen a procesos de absorción y scattering de aquélla (Figura 2.1) [70]. La preponderancia de uno u otro proceso, como así también su respuesta espacial, dependen de la longitud de onda incidente, del material de la partícula, de su dimensión relativa a dicha longitud de onda y del medio circundante. Por consiguiente, es importante conocer las expresiones para los campos absorbidos y dispersados (scattered) en función del campo electromagnético incidente, lo cual es posible mediante la

solución de las ecuaciones de Maxwell considerando cuidadosamente las condiciones de frontera.



**Figura 2.1:** Esquema de una partícula esférica metálica en interacción con un campo electromagnético incidente  $\mathbf{E}_i$ .  $\mathbf{E}_1$  es el campo dentro de la partícula y  $\mathbf{E}_s$ , el campo de luz scattereado.

Si se considera que los campos eléctricos ( $\mathbf{E}$ ) y magnéticos ( $\mathbf{H}$ ) tienen un comportamiento armónico en el tiempo, en un medio homogéneo e isotrópico, las ecuaciones para estos campos se reducen a la ecuación de onda dada por:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ , siendo  $\epsilon$  y  $\mu$  la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética de la partícula, respectivamente. Si se definen las siguientes funciones vectoriales:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c} \psi), \quad \mathbf{N} = \nabla \times \frac{\mathbf{M}}{k} \quad \text{Ec. 2.2}$$

se puede demostrar que estas funciones satisfacen la ecuación de onda y, por su naturaleza ortogonal, los campos ( $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ) se pueden expandir en términos

de  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$ , de manera tal que el problema de encontrar soluciones a las ecuaciones de campo se reduce al problema relativamente sencillo de encontrar soluciones a una ecuación de onda escalar. Por lo tanto, para encontrar la solución al sistema de ecuaciones dado por la Ec. 2.2 y por consiguiente a las expresiones de los campos eléctrico y magnético, basta con determinar la función generatriz  $\psi(\mathbf{r})$ .

Como la simetría del problema es esférica, la ecuación de onda escalar en coordenadas polares esféricas se expresa como:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + k^2 \psi = 0 \quad \text{Ec. 2.3}$$

Realizando separación de variables se pueden construir las soluciones de la Ec. 2.3 para  $\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \phi)$  dada por [111]:

$$\psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) Z_n(kr) \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) Z_n(kr)$$

donde los subíndices  $e$  y  $o$  dan información sobre la paridad de la solución, par e impar, respectivamente. El término  $Z_n(kr)$  es cualquiera de las funciones esféricas de Bessel  $J_n(x)$ ,  $Y_n(x)$ ,  $h_n^{(1)}$  y  $h_n^{(2)}$ , que satisface las condiciones de frontera específicas. Por otra parte, si se sustituyen las expresiones de la Ec. 2.4 en la Ec. 2.2, las funciones vectoriales  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{N}(\mathbf{r})$  expresadas en función de armónicos esféricos toman la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{emn} &= \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{emn}), & \mathbf{M}_{omn} &= \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{omn}) \\ \mathbf{N}_{emn} &= \nabla \times \frac{\mathbf{M}_{emn}}{k}, & \mathbf{N}_{omn} &= \nabla \times \frac{\mathbf{M}_{omn}}{k} \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.5}$$



Para el caso de partículas pequeñas, cuyas dimensiones son mucho menores que la longitud de onda incidente [112], se cumplen condiciones de interacción paraxial con el frente de onda, lo que permite considerar a esta última como una onda plana. Por lo tanto, la expresión para la onda plana polarizada linealmente en el eje  $x$  está descrita por:

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} [\sin \theta \cos \phi \hat{r} + \cos \theta \cos \phi \hat{\theta} - \sin \phi \hat{\phi}] \quad \text{Ec. 2.6}$$

Entonces, si se expande  $\mathbf{E}_i$  en términos de los armónicos esféricos vectoriales (Ec. 2.5), se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} [B_{emn} \mathbf{M}_{emn} + B_{omn} \mathbf{M}_{omn} + A_{emn} \mathbf{N}_{emn} + A_{omn} \mathbf{N}_{omn}] \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde los coeficientes de la expansión cumplen relaciones de ortogonalidad, determinando que  $A_{omn} = B_{emn} = 0$  y  $A_{emn} = B_{omn} \neq 0$  sólo para valores de  $m = 1$  [70]. Por consiguiente, considerando las funciones de Bessel de primera clase  $J_n$  en la expansión, el campo incidente se expresa como:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} [B_{o1n} \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} + A_{e1n} \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}] \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde el superíndice (1) indica que  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$  se expanden en términos de las funciones  $J_n$ , y los coeficientes  $B_{o1n}$  y  $A_{e1n}$  son:

$$B_{o1n} = i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$A_{e1n} = -i E_0 i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)}$$

Entonces, las expresiones del campo eléctrico y del campo magnético de la onda incidente están dadas por:

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e1n}^{(1)}] \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$\mathbf{H}_i = \frac{-kE_0}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [\mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + i\mathbf{N}_{o1n}^{(1)}] \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde las funciones armónicas esféricas son:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} &= \frac{\cos \phi}{\sin \theta} P_n(\cos \theta) J_n(kr) \hat{\theta} - \sin \phi \frac{d}{d\theta} (P_n(\cos \theta)) J_n(kr) \hat{\phi} \\ \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} &= -\frac{\sin \phi}{\sin \theta} P_n(\cos \theta) J_n(kr) \hat{\theta} - \cos \phi \frac{d}{d\theta} (P_n(\cos \theta)) J_n(kr) \hat{\phi} \\ \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} &= \frac{J_n(kr)}{kr} \sin \phi n(n+1) P_n(\cos \theta) \hat{r} \\ &+ \frac{\sin \phi}{kr} \frac{d}{d\theta} (P_n(\cos \theta)) \frac{d}{dr} [rJ_n(kr)] \hat{\theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{P_n(\cos \theta)}{kr} \frac{d}{dr} [rJ_n(kr)] \hat{\phi} \\ \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} &= \frac{J_n(kr)}{kr} \cos \phi n(n+1) P_n(\cos \theta) \hat{r} \\ &+ \frac{\cos \phi}{kr} \frac{d}{d\theta} (P_n(\cos \theta)) \frac{d}{dr} [rJ_n(kr)] \hat{\theta} - \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{P_n(\cos \theta)}{kr} \frac{d}{dr} [rJ_n(kr)] \hat{\phi} \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Considerando que el campo electromagnético satisface las ecuaciones de Maxwell en puntos donde  $\varepsilon$  y  $\mu$  son continuos [113], los campos externos  $\mathbf{E}_{out}$  ( $\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s$ ) e internos  $\mathbf{E}_1$  en la partícula (Figura 2.1) deben satisfacer las siguientes condiciones de frontera:

$$(\mathbf{E}_{out} - \mathbf{E}_1) \times \hat{n} = 0 \rightarrow [\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_1] \times \hat{r} = 0$$

Ec. 2.13

$$(\mathbf{H}_{out} - \mathbf{H}_1) \times \hat{n} = 0 \rightarrow [\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_1] \times \hat{r} = 0$$

siendo  $\hat{n}$  el vector normal a la superficie de la frontera, que para nuestro caso, debido a la simetría esférica, se cumple que  $\hat{n} = \hat{r}$ .

Debido a que el campo en el interior de una partícula es una superposición de ondas planas, utilizando las Ec. 2.12, las expansiones de  $\mathbf{E}_1$  y  $\mathbf{H}_1$  toman la forma:

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - id_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}] \quad \text{Ec. 2.14}$$

$$\mathbf{H}_1 = \frac{-k_1 E_0}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + ic_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)}] \quad \text{Ec. 2.15}$$

donde  $c_n$  y  $d_n$  son constantes determinadas de las condiciones de frontera de las Ec. 2.13, siendo  $\omega$  la frecuencia de la onda incidente sin considerar efectos no lineales.

Para el término de scattering,  $\mathbf{E}_s$  y  $\mathbf{H}_s$  se describen mediante las funciones de Bessel de primer ( $J_n$ ) y segundo orden ( $Y_n$ ). La combinación lineal de estas funciones genera la aparición de  $h_n^{(1)}$  y  $h_n^{(2)}$  en la expansión del campo. Sin embargo, se puede probar que al considerar el comportamiento asintótico de dichas funciones, dejan de ser linealmente independientes [114] y se pueden escribir una en función de la otra. Así,  $\mathbf{E}_s$  y  $\mathbf{H}_s$  quedan expresados como:

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [ia_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}] \quad \text{Ec. 2.16}$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{-kE_0}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [ib_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)}] \quad \text{Ec. 2.17}$$

siendo  $a_n$  y  $b_n$  los coeficientes de scattering.

A partir de las condiciones de frontera de la Ec. 2.13, y considerando  $r = R$  como el radio de la partícula, se tiene que:

$$E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{1\theta} \quad \text{Ec. 2.18}$$

$$H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{1\theta}$$

Reemplazando estos campos por las expansiones de las Ec. 2.10, Ec. 2.11, Ec. 2.14, Ec. 2.15, Ec. 2.16 y Ec. 2.17, junto con las expresiones Ec. 2.12, se puede obtener un sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes  $c_n$ ,  $d_n$ ,  $a_n$  y  $b_n$  [70], dando como resultado:

$$J_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = J_n(x)$$

$$\mu[mxJ_n(mx)]'c_n + \mu_1[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1[xJ_n(x)]' \quad \text{Ec. 2.19}$$

$$\mu m J_n(mx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n = \mu_1 J_n(x)$$

$$[mxJ_n(mx)]'d_n + m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = m[xJ_n(x)]'$$

donde ' indica la derivada respecto al argumento dentro del paréntesis,  $\mu$  y  $\mu_1$  son las permeabilidades magnéticas del medio circundante y de la partícula respectivamente,  $m = n_1/N$  es el índice de refracción relativo,  $x = kR = 2\pi NR/\lambda$  es el parámetro de tamaño, y  $n_1$  y  $N$  son los índices de refracción de la partícula y el medio, respectivamente.

La solución del sistema de ecuaciones (Ec. 2.19) es la siguiente:

$$a_n = \frac{\mu m^2 J_n(mx) [x J_n(x)]' - \mu_1 J_n(x) [mx J_n(mx)]'}{\mu m^2 J_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx J_n(mx)]'}$$

$$b_n = \frac{\mu_1 J_n(mx) [x J_n(x)]' - \mu J_n(x) [mx J_n(mx)]'}{\mu_1 J_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx J_n(mx)]'}$$

Ec. 2.20

$$c_n = \frac{\mu_1 J_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [x J_n(x)]'}{\mu_1 J_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx J_n(mx)]'}$$

$$d_n = \frac{\mu_1 m J_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 m h_n^{(1)}(x) [x J_n(x)]'}{\mu m^2 J_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx J_n(mx)]'}$$

De estas expresiones se puede observar que los coeficientes  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  y  $d_n$  dependen tanto del tamaño como de los parámetros constitutivos del material de la partícula.

La disminución de la intensidad del haz en la dirección de incidencia se debe a la suma de dos procesos: scattering y absorción. Dicha pérdida de luz se denomina “extinción”. Estos fenómenos están caracterizados a través de las secciones eficaces correspondientes, que se calculan mediante los coeficientes de scattering mostrados en la Ec. 2.20 [70]:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad \text{Ec. 2.21}$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [\text{Re}\{a_n + b_n\} - (|a_n|^2 + |b_n|^2)] \quad \text{Ec. 2.23}$$

Teniendo en cuenta que las partículas son esféricas, su área transversal es  $A_T = \pi R^2$ , por lo tanto, las eficiencias de scattering, extinción y absorción se pueden describir como:

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi R^2} \quad \text{Ec. 2.24}$$

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2} \quad \text{Ec. 2.25}$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi R^2} \quad \text{Ec. 2.26}$$

En el caso particular de partículas de tamaño muy pequeño comparado con las dimensiones de la longitud de onda de la luz ( $R \ll \lambda \rightarrow x \ll 1$ ), las expresiones de las secciones eficaces y de las eficiencias de scattering, absorción y extinción (Ec. 2.21 a Ec. 2.26), se pueden expandir utilizando las funciones de Bessel de primer y segundo orden tomando sólo los primeros términos. Por lo tanto, el campo eléctrico de scattering para  $n = 1$ , es:

$$\mathbf{E}_s = E_0 \left[ \frac{5i}{2} \left[ ia_1 \mathbf{N}_{e11}^{(3)} - b_1 \mathbf{M}_{o11}^{(3)} \right] - \frac{5}{6} \left[ ia_2 \mathbf{N}_{o11}^{(3)} - b_2 \mathbf{M}_{e11}^{(3)} \right] \right] \quad \text{Ec. 2.27}$$

donde los coeficientes  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  y  $b_2$ , después de la aproximación de comportamiento asintótico, están dados por:

$$a_1 = -\frac{2ix^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{2ix^5}{5} \frac{(m^2 - 1)(m^2 - 2)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 + O(x^7) \quad \text{Ec. 2.28}$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45}(m^2 - 1) + O(x^7)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \frac{(m^2 - 1)}{(2m^2 + 3)} + O(x^7)$$

$$b_2 = O(x^7)$$

donde  $O(x^7)$  indica términos de orden superior a 6.

Finalmente, la intensidad de la luz scattereada se puede determinar a partir de la Ec. 2.27:

$$I_s = \frac{8\pi^4 NR^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 - \cos^2 \theta) |E_o|^2 \quad \text{Ec. 2.29}$$

A partir de la Ec. 2.28, se pueden reescribir las expresiones de las eficiencias de extinción y scattering para partículas muy pequeñas como:

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad \text{Ec. 2.30}$$

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[ 1 + \frac{x^2}{15} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} \\ + \frac{8}{3} x^4 \operatorname{Re} \left\{ \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} \quad \text{Ec. 2.31}$$

mientras que la eficiencia de absorción se puede determinar a partir de las relaciones anteriores, puesto que  $Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \rightarrow Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$ . Por consiguiente, la expresión para  $Q_{abs}$  es:

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \left[ 1 - \frac{4x^3}{3} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \right] \quad \text{Ec. 2.32}$$

Por lo tanto, si  $x \ll 1 \rightarrow x^4 \ll 1$ , y la eficiencia de absorción es aproximadamente:

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad \text{Ec. 2.33}$$

Si la partícula y el medio circundante no presentan características magnéticas, es decir  $\mu = 1$ , el índice de refracción  $m = \sqrt{\varepsilon\mu} = \sqrt{\varepsilon}$ , por lo que  $Q_{abs}$  y  $Q_{sca}$  se pueden reescribir en términos de las permitividades de la partícula ( $\varepsilon_1$ ) y del medio ( $\varepsilon_m$ ):

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right\} \quad \text{Ec. 2.34}$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right|^2$$

El término  $\varepsilon_1 - \varepsilon_m / \varepsilon_1 + 2\varepsilon_m$  aparece en el problema físico macroscópico de una esfera de radio  $R$  con permitividad  $\varepsilon_1$  inmersa en un medio de permitividad  $\varepsilon_m$ , en presencia de un campo eléctrico constante. Este campo aplicado polariza la esfera induciendo un momento dipolar dentro de ella, que tiene la forma de:  $\mathbf{P} = \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ , donde  $\alpha$  es la polarizabilidad [115] definida como:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \quad \text{Ec. 2.35}$$

En consecuencia, la eficiencia de absorción se puede escribir en términos de la polarizabilidad, dando como resultado:



$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{\alpha}{4\pi R^3} \right\} = \frac{x}{\pi R^3} \operatorname{Im}\{\alpha\} = \frac{k}{\pi R^2} \operatorname{Im}\{\alpha\} \quad \text{Ec. 2.36}$$

A partir del análisis teórico concerniente a la interacción de un campo electromagnético con una partícula metálica cuyo  $R \ll \lambda$ , se puede interpretar dicha situación como la de una esfera polarizada por un campo eléctrico constante, que se comporta como un dipolo eléctrico en el régimen cuasi-estático [115]. Este resultado conceptual es llamado “aproximación electrostática” en la teoría de Mie [70].

## 2. 2. Estudio de la función dieléctrica para metales

En la Sección anterior, se ha mostrado que la interacción del campo electromagnético con una partícula esférica metálica (Figura 2.1) se puede estudiar a partir del comportamiento de las permitividades de los diferentes materiales del sistema, empleando la teoría de Mie (Ec. 2.21 y Ec. 2.22) o considerando la aproximación dipolar (Ec. 2.34) para el caso en que el tamaño de la partícula sea mucho menor que la longitud de onda. El comportamiento de dichas permitividades, en general, es función de ciertos parámetros físicos. Por este motivo, las propiedades ópticas de los metales pueden describirse a partir de la llamada función dieléctrica  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , que posee una forma compleja dependiente de la frecuencia de la luz ( $\omega$ ), y está determinada principalmente por dos componentes:

- (1) los electrones de conducción, que se pueden mover libremente dentro del volumen del material;
- (2) las transiciones interbanda, que tienen lugar cuando la energía de los fotones excede la energía de la banda prohibida del metal.

En general, esta función dieléctrica compleja *bulk* de metales se puede descomponer en dos términos, un término complejo que considera la contribución de los electrones libres (en la banda de conducción) y otro término complejo de la contribución de los electrones ligados (que transicionan desde bandas inferiores a la de conducción). Debido a que la función dieléctrica es aditiva [70], puede escribirse como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{libre}}(\omega) + \varepsilon_{\text{ligado}}(\omega) \quad \text{Ec. 2.37}$$

Con el fin de modelar la función dieléctrica, se necesita una descripción microscópica de la materia. En una primera aproximación de la materia, el modelo microscópico de Lorentz [116], asume que está compuesta por electrones que se encuentran unidos a los núcleos por fuerzas restauradoras lineales, por lo cual se los considera como osciladores armónicos con una frecuencia propia  $\omega_0$ . Así, las propiedades ópticas son una consecuencia de la respuesta de estos osciladores a los campos electromagnéticos externos. Para este modelo [117], la función dieléctrica relativa, se puede escribir como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad \text{Ec. 2.38}$$

donde  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento de los osciladores y  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma que está definida como  $\sqrt{N^*e^2/m\varepsilon_0}$ , siendo  $e$  y  $m$  la carga y masa efectiva del electrón, respectivamente,  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío y  $N^*$  la densidad de electrones libres para cada metal. La mayoría de los metales tienen frecuencias de plasma en la región del ultravioleta, motivo por el cual son altamente reflectantes para longitudes de onda del visible.

Las propiedades ópticas de los materiales pueden ser descriptas alternativamente por el índice de refracción complejo  $N = n + ik$  o la función

dieléctrica compleja  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ . Para medios no magnéticos, se mantiene la relación  $N = \sqrt{\varepsilon}$ . Así, las partes real e imaginaria de ambos parámetros están relacionados por:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon'' &= 2nk\end{aligned}\tag{Ec. 2.39}$$

Los electrones en la banda de conducción en los metales de tamaño macroscópico se consideran esencialmente “libres”. En este sentido, se puede considerar que dichos electrones no están ligados a los iones de la red, por lo que su frecuencia de resonancia puede ser igual a cero en el modelo de Lorentz (Ec. 2.38) [118]. Por lo tanto, la expresión para la función dieléctrica de un *metal de electrones libres* se puede obtener de acuerdo con el modelo de Drude, sustituyendo  $\omega_0 = 0$  en la Ec. 2.38:

$$\varepsilon_{libre}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}}\tag{Ec. 2.40}$$

Para el caso de metales de dimensiones macroscópicas, la constante de amortiguamiento  $\gamma_{libre}$ , tiene una simple interpretación física en términos del tiempo total promedio  $\tau$  entre colisiones de electrones libres con otros electrones (scattering electrón-electrón), colisiones de electrones libres con iones (scattering electrón-ion) y colisiones con la red (scattering electrón-fonón). Esta relación es inversamente proporcional y se expresa como:

$$\gamma_{libre}^{bulk} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-i}} + \frac{1}{\tau_{e-f}}\tag{Ec. 2.41}$$

En el caso de NPs más pequeñas que el camino libre medio del electrón, el scattering de los electrones con los límites de la partícula toma relevancia en la parte imaginaria de la función dieléctrica. Por lo tanto, es

necesario incluir un término aditivo en la Ec. 2.41, para tener en cuenta el aumento en la constante de amortiguamiento debido a estas colisiones adicionales. Este término debe ser inversamente proporcional al tiempo medio entre colisiones de los electrones con el límite de la partícula ( $\tau_R$ )  $1/\tau_R = C v_F/R$ , siendo  $v_F$  la velocidad de los electrones en el nivel de Fermi y  $R$  el radio de la NP. La constante de proporcionalidad  $C$  da cuenta de los procesos de scattering de electrones en la frontera y se puede calcular a partir de la teoría electrodinámica cuántica [119, 120], y toma valores entre 0,75 y 1,15 para esferas [121]. Bajo la suposición de que los electrones se reflejan difusamente en el límite de la partícula, se introduce una expresión dependiente del tamaño para la constante de amortiguación en la forma:

$$\gamma_{libre} = \gamma_{libre}^{bulk} + C \frac{v_F}{R} \quad \text{Ec. 2.42}$$

El segundo término de esta ecuación es insignificante para radios grandes ( $R > 50$  nm), y el valor de la constante de amortiguamiento ( $\gamma_{libre}$ ) tiende a un valor macroscópico ( $\gamma_{libre}^{bulk}$ ).

Por otra parte, la contribución de los electrones ligados a la función dieléctrica, también cobra importancia con la reducción del tamaño de las partículas. Esto se debe a que con la reducción de la cantidad de átomos en el sólido, el potencial de confinamiento de los electrones en la banda de valencia decrece, incrementando la probabilidad de transición de éstos a la banda de conducción. Por tanto,  $\omega_0$  debe extenderse a todas las transiciones permitidas entre los niveles de las bandas inferiores a la banda de conducción. Si la densidad de estados en las bandas inferiores está representada por  $D(\omega_0)$ , la función dieléctrica relativa correspondiente a la contribución de los electrones ligados se puede escribir como:

$$\varepsilon_{ligado}(\omega) = \int D(\omega_0) (1 - F) \varepsilon_{ligado}^L(\omega, \omega_0) d\omega_0 \quad \text{Ec. 2.43}$$

donde  $F$  es la distribución de Fermi,  $(1 - F)$  es la probabilidad de que el estado superior no está ocupado y  $\varepsilon_{ligado}^L$  es la función dieléctrica dada por el modelo de Lorentz aplicado a los electrones ligados [122], que se expresa como:

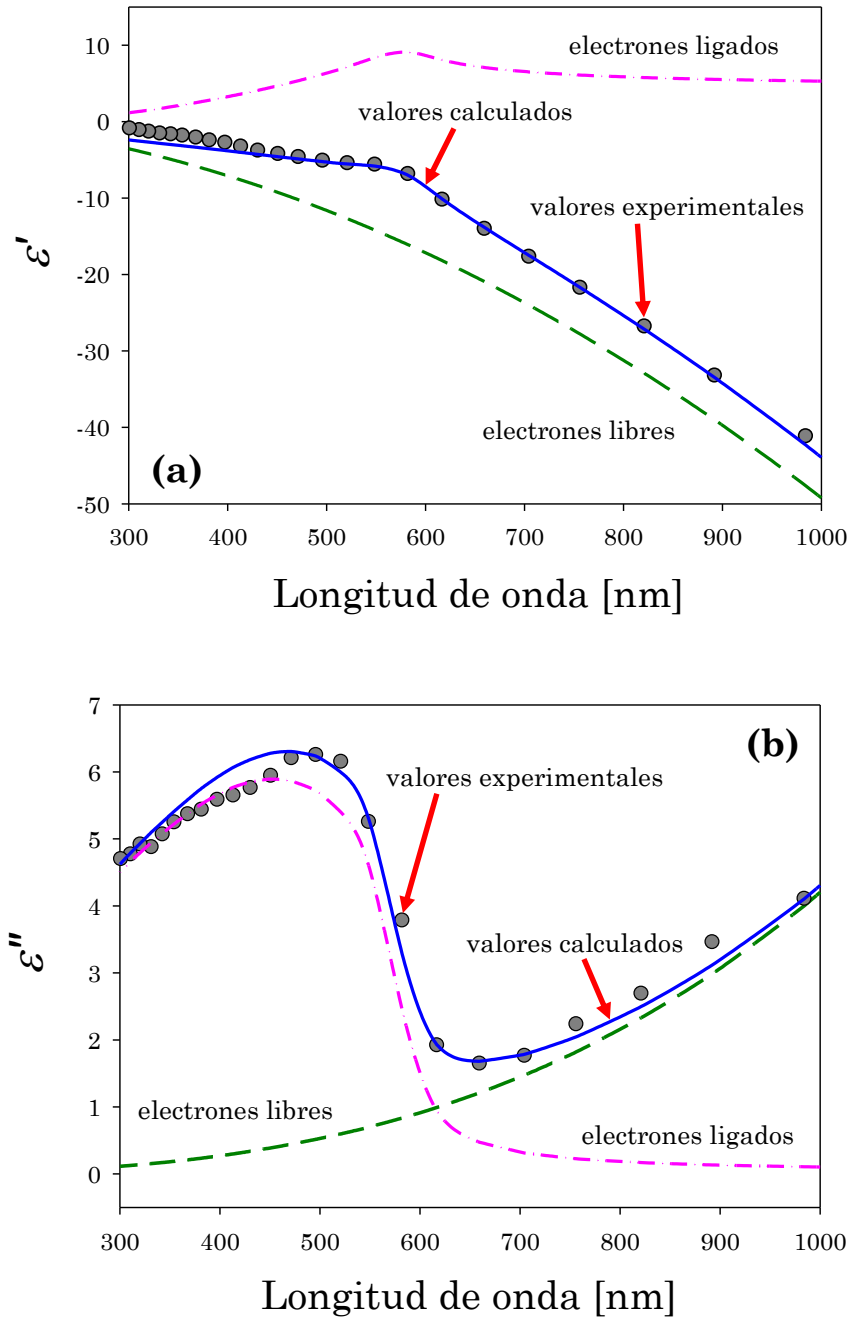
$$\varepsilon_{ligado}^L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^{*2}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{ligado}} \quad \text{Ec. 2.44}$$

donde  $\omega_p^*$  y  $\gamma_{ligado}$  son la frecuencia de plasma y la constante de amortiguamiento de los electrones ligados, respectivamente. Inouye *et al.* [123] han desarrollado una expresión simplificada de este cálculo para el caso del oro en la transición  $d$ - $sp$ , suponiendo que la curvatura de la banda  $d$  puede ser ignorada. En este caso, la función dieléctrica se puede expresar como [124]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ligado}(\omega) = K_{bulk} \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} \\ \times (1 - F(x, T)) \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2 + 2i\omega\gamma_b)}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2)^2 + 4\omega^2\gamma_b^2} dx \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.45}$$

donde  $E_g = \hbar\omega_g$  es el energía de la banda prohibida de los electrones ligados,  $F(x, T)$  es la función de distribución de energía de Fermi de los electrones de conducción;  $\gamma_b$  representa la constante de amortiguamiento de la transición banda-banda y  $K_{bulk}$  es un factor de proporcionalidad.

En la Figura 2.2 se muestran las partes real e imaginaria de la función dieléctrica calculada para el cobre en un rango de longitud de onda entre 300 y 1000 nm, teniendo en cuenta la contribución de los electrones libres (Ec. 2.40 y Ec. 2.42) (línea de segmentos) y la contribución de las transiciones interbanda (electrones ligados) (Ec. 2.45) (línea de segmentos y puntos).



**Figura 2.2:** Cálculos de las partes real (a) e imaginaria (b) de las contribuciones de los electrones libres y ligados a la función dieléctrica *bulk* del cobre. La suma de las contribuciones (línea continua) es comparada con los datos experimentales del cobre (círculos) [38], mostrando muy buen acuerdo.

Los cálculos se realizaron considerando un radio de 100 nm para representar un tamaño macroscópico. La suma de estas contribuciones (línea continua) se compara con los datos experimentales (círculos) dados por Johnson y Christy [71] del metal macroscópico, observándose muy buen acuerdo entre ellos. Algunos parámetros se tomaron de la literatura, mientras que  $K_{bulk}$ ,  $E_g$ ,  $E_F$  y  $\gamma_b$  fueron calculados previamente por Santillán *et al.* [67, 125].

Para la contribución de los electrones ligados (Ec. 2.45), no se conoce ninguna expresión funcional que considere a los parámetros de dicha ecuación dependientes del tamaño de la partícula. Algunos autores [126, 127] incorporan la idea de que la densidad electrónica de estados es diferente para las NPs de diferentes tamaños. Este hecho afecta a la Ec. 2.45 donde una parte del integrando es sólo la densidad de estados en la banda superior.

Dado que las partículas pequeñas tienen mayor espaciado entre los estados electrónicos, es válido concluir que la densidad de estados será menor para partículas muy pequeñas. Entonces, para tener en cuenta este hecho, el factor  $K_{bulk}$  en la contribución de los electrones ligados, se vuelve una función del tamaño  $K_{size} = K_{bulk} [1 - \exp(-R/R_0)]$  [128], donde  $R$  es el radio de la partícula y  $R_0$  es un factor de escala que representa el tamaño para el cual la densidad de estados se puede describir como la de *bulk*. De esta manera, la función dieléctrica compleja para partículas pequeñas queda dada por:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{libre}(\omega, R) + \varepsilon_{ligado}(\omega, R)$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega \left[ \gamma_{libre}^{bulk} + C \frac{v_F}{R} \right]} \\
 + K_{bulk} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{R}{R_0}\right) \right] \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} \\
 (1 - F(x, T)) \frac{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2 + 2i\omega\gamma_b)}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2)^2 + 4\omega^2\gamma_b^2} dx
 \end{aligned} \tag{Ec. 2.46}$$

Sin embargo, esta función dieléctrica es dependiente de muchos parámetros que son difíciles de medir experimentalmente, como por ejemplo la constante de amortiguamiento para los electrones ligados,  $\gamma_b$ , y la frecuencia de la banda prohibida,  $\omega_g$ . Para superar esta dificultad, se elige una estrategia diferente, construyendo una función dieléctrica dependiente del tamaño a partir de la función dieléctrica experimental *bulk* sumada a un par de términos correctivos por tamaño. Esta nueva expresión para  $\varepsilon(\omega, R)$  será desarrollada en la siguiente Sección.

### 2. 2. 1. Nueva expresión para la función dieléctrica dependiente del tamaño

Tal como se mencionó en la Sección anterior, se muestra aquí el desarrollo analítico que permite escribir la función dieléctrica de manera alternativa, salvando las dificultades enumeradas antes. Para describir la función dieléctrica por tamaño se desarrolla un enfoque de *top-down*, tomando como punto de partida su valor *bulk*, incorporando una adecuada modificación por tamaño con significado físico, logrando extender la descripción semi-clásica a tamaños de hasta unos pocos nanómetros.

Como se ha mencionado en la Sección anterior, en general, la función dieléctrica en tamaño macroscópico ( $\varepsilon_{bulk}(\omega)$ ), considerada como función dieléctrica experimental *bulk*, se puede modelar como una contribución aditiva de electrones libres y ligados:



$$\varepsilon_{bulk}(\omega) = \varepsilon_{libre}(\omega) + \varepsilon_{ligado}(\omega) \quad \text{Ec. 2.47}$$

La contribución de los electrones libres puede ser convenientemente descripta por el modelo de Drude (Ec. 2.40), mientras que la contribución de electrones ligados puede escribirse teniendo en cuenta las transiciones interbanda, como se ha mostrado anteriormente. Considerando las expresiones dadas en la Ec. 2.40 y la Ec. 2.47, la contribución de los electrones ligados a la función dieléctrica puede escribirse como:

$$\varepsilon_{ligado}(\omega) = \varepsilon_{bulk}(\omega) - \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}} \right) \quad \text{Ec. 2.48}$$

Cuando el radio de las partículas metálicas se encuentra en escalas nanométricas menores que el camino libre medio de los electrones libres, la contribución de éstos a la función dieléctrica dependiente del tamaño se modifica introduciendo el término de la Ec. 2.42, lo que conlleva a una expresión  $\varepsilon_{libre-size}(\omega, R)$ , dada por:

$$\varepsilon_{libre-size}(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre} + i\omega C \frac{v_F}{R}} \quad \text{Ec. 2.49}$$

De la comparación entre la Ec. 2.49 y la Ec. 2.40, la expresión de  $\varepsilon_{libre-size}(\omega, R)$  puede ser mirada desde un punto de vista diferente: la función dieléctrica de los electrones libres dependiente del tamaño puede ser escrita como la suma de la función dieléctrica experimental *bulk* de los electrones libres (Ec. 2.40) más un término correctivo por tamaño, en la siguiente forma:

$$\varepsilon_{libre-size}(\omega, R) = \varepsilon_{libre}(\omega) + \delta\varepsilon_{libre}(\omega, R) \quad \text{Ec. 2.50}$$

donde  $\delta\epsilon_{libre}(\omega, R)$  puede determinarse comparando la Ec. 2.49 con la Ec. 2.50 como:

$$\delta\epsilon_{libre}(\omega, R) = \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre} + i\omega C \frac{v_F}{R}} \right) \quad \text{Ec. 2.51}$$

Por otro lado, cuando el tamaño de la partícula se vuelve aún más pequeño, el número de átomos disminuye, generando una mayor separación entre los niveles de energía y por lo tanto, una menor densidad de estados posibles para los electrones ligados como se discutió en la Sección anterior. Para describir esta disminución en la densidad de estados, se considera una expresión matemática exponencial de la forma  $1 - \exp(-R/R_0)$ , logrando así describir la función dieléctrica de los electrones ligados corregida por tamaño ( $\epsilon_{ligado-size}(\omega, R)$ ) como:

$$\epsilon_{ligado-size}(\omega, R) = (1 - \exp(-R/R_0))\epsilon_{ligado}(\omega) \quad \text{Ec. 2.52}$$

$$\epsilon_{ligado-size}(\omega, R) = \epsilon_{ligado}(\omega) - \exp(-R/R_0) \epsilon_{ligado}(\omega)$$

donde  $R_0$ , como se mencionó anteriormente, es un factor que representa el rango para el cual la densidad de estados se considera puede alcanzar el 67% de la densidad de estados de tamaños macroscópicos.

Al igual que en el caso de la contribución de los electrones libres, se puede reescribir  $\epsilon_{ligado-size}(\omega, R)$  como la suma de la función dieléctrica de los electrones ligados más un término correctivo por tamaño, quedando como:

$$\epsilon_{ligado-size}(\omega, R) = \epsilon_{ligado}(\omega) + \delta\epsilon_{ligado}(\omega, R) \quad \text{Ec. 2.53}$$

Nuevamente, de la comparación, ahora de la Ec. 2.52 con la Ec. 2.53 y utilizando la Ec. 2.48, se puede determinar el término correctivo  $\delta\epsilon_{ligado}(\omega, R)$  de la siguiente manera:

$$\delta\epsilon_{ligado}(\omega, R) = -\exp(-R/R_0) \left( \epsilon_{bulk}(\omega) - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}} \right) \quad \text{Ec. 2.54}$$

Extendiendo el concepto descripto en la Ec. 2.47 para tamaños macroscópicos, en el caso de NPs pequeñas, la expresión general para la función dieléctrica corregida por tamaño toma la forma:

$$\epsilon_{size}(\omega, R) = \epsilon_{libre-size}(\omega, R) + \epsilon_{ligado-size}(\omega, R) \quad \text{Ec. 2.55}$$

De esta manera, considerando las expresiones mostradas en las Ec. 2.47, Ec. 2.50 y Ec. 2.53, una nueva expresión para  $\epsilon_{size}(\omega, R)$  puede ser reescrita como:

$$\epsilon_{size}(\omega, R) = \epsilon_{libre}(\omega) + \epsilon_{ligado}(\omega) + \delta\epsilon_{libre}(\omega, R) + \delta\epsilon_{ligado}(\omega, R) \quad \text{Ec. 2.56}$$

$$\epsilon_{size}(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + \delta\epsilon_{libre}(\omega, R) + \delta\epsilon_{ligado}(\omega, R)$$

donde los términos  $\delta\epsilon_{libre}(\omega, R)$  y  $\delta\epsilon_{ligado}(\omega, R)$ , son términos correctivos por tamaño que modifican la función dieléctrica compleja experimental *bulk*. Ahora, si se reemplazan las expresiones determinadas para los términos correctivos (Ec. 2.51 y Ec. 2.54), se obtiene:

$$\begin{aligned} \epsilon_{size}(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}} - \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre} + i\omega C \frac{v_F}{R}} \right) \\ - \exp(-R/R_0) \left( \epsilon_{bulk}(\omega) - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}} \right) \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.57}$$

Esta última ecuación es una expresión general simple para calcular la función dieléctrica compleja dependiente del tamaño, que contiene solamente tres parámetros:  $\gamma_{libre}$ ,  $\omega_p$  y  $v_F$ , y no posee los errores de un ajuste de datos experimentales sino que depende explícitamente de ellos. En la siguiente Sección se implementará un método para determinar los dos primeros parámetros a partir de datos experimentales, mientras que la velocidad de Fermi de cualquier metal ha sido bien determinada y puede obtenerse fácilmente de la literatura.

### 2. 2. 2. Determinación de los parámetros de Drude: $\gamma_{libre}$ y $\omega_p$

A partir de la nueva expresión general para la función dieléctrica compleja dependiente del tamaño (Ec. 2.57), surge la necesidad de desarrollar un método que permita determinar los parámetros de Drude ( $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$ ) para un rango de longitudes de onda más amplio.

Como se vio anteriormente, el modelo más simple para estudiar las propiedades ópticas de los metales *bulk*, basado en su función dieléctrica, es el conocido modelo Drude, cuya descripción matemática (Ec. 1.40) contiene dos parámetros: la constante de amortiguamiento de los electrones libres y la frecuencia de plasma. Estos parámetros generalmente se determinan en base a la aproximación matemática  $\omega \gg \gamma_{libre}$ , permitiendo obtener una relación lineal entre la parte real de la función dieléctrica ( $\epsilon'(\omega)$ ) y  $\lambda^2$ , de la cual se puede determinar  $\omega_p$ . Sin embargo, esta aproximación restringe los valores de frecuencia a la región UV lejano-UV [71, 75, 121], donde el modelo Drude no puede ser válido ya que, para este rango de longitudes de onda, se deben considerar las transiciones de los electrones ligados.

En este trabajo de Tesis se describe el método desarrollado por Mendoza Herrera *et al.* [129], el cual levanta la restricción  $\omega \gg \gamma_{libre}$ ,

mostrando que los parámetros obtenidos ( $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$ ), permiten un ajuste mucho más preciso de los valores discretos de la función dieléctrica experimental *bulk*, en un rango de longitudes de onda más amplio, más allá del espectro visible, llegando hasta el IR lejano dependiendo del metal. La alta fiabilidad de la función dieléctrica obtenida, refuerza el conocimiento de las propiedades ópticas de los metales en *bulk*, siendo ésta la base para calcular la respuesta óptica en la escala nanométrica.

Continuando con la descripción más simple de la función dieléctrica de los electrones libres, usando el modelo de Drude (Ec. 2.40), se pueden obtener las partes real e imaginaria de dicha función de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{libre}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{libre}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{libre}^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma_{libre}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{libre}^2)} \quad \text{Ec. 2.58}$$

donde

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{libre}^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \gamma_{libre}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{libre}^2)} \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.59}$$

Para bajas frecuencias (longitudes de onda grandes), el modelo de Drude describe con muy buena precisión la función dieléctrica de los metales [70, 111]. Teniendo en cuenta que la función dieléctrica experimental *bulk* para longitudes de onda grandes ( $\lambda$  en la zona del FIR), se comporta funcionalmente siguiendo las expresiones de la Ec. 2.58, y considerando las partes real e imaginaria mostradas en la Ec. 2.59, se puede construir un par de relaciones lineales entre ellas [129], expresadas como:

$$f_1(\omega) \equiv \omega \varepsilon''(\omega) = \gamma_{libre}(1 - \varepsilon'(\omega)) \quad \text{Ec. 2.60}$$

$$f_2(\omega) \equiv \omega^2 \left[ (\varepsilon''(\omega))^2 + (1 - \varepsilon'(\omega))^2 \right] = \omega_p^2 (1 - \varepsilon'(\omega)) \quad \text{Ec. 2.61}$$

Si  $f_1(\omega)$  y  $f_2(\omega)$  son obtenidas a partir de los datos experimentales de la función dieléctrica, se debe encontrar un comportamiento lineal al graficarlas en función de  $(1 - \varepsilon'(\omega))$  tomando como parámetro la frecuencia  $\omega$ . Por lo tanto, realizando una regresión lineal sobre la región de estas gráficas donde su comportamiento es lineal, se pueden obtener los valores de los parámetros  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  a partir de las pendientes.

En la siguiente Sección se mostrará la determinación de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  para algunos metales.

### 2. 2. 2. 1. Parámetros de Drude ( $\gamma_{libre}$ y $\omega_p$ ) determinados para algunos metales

Utilizando el método descrito en la Sección inmediatamente anterior, en esta Tesis se determinan, por primera vez, los valores de los parámetros  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  del modelo de Drude (Ec. 2.40), para diferentes metales como níquel (Ni), molibdeno (Mo), tungsteno (W), plomo (Pb), zinc (Zn) y sodio (Na).

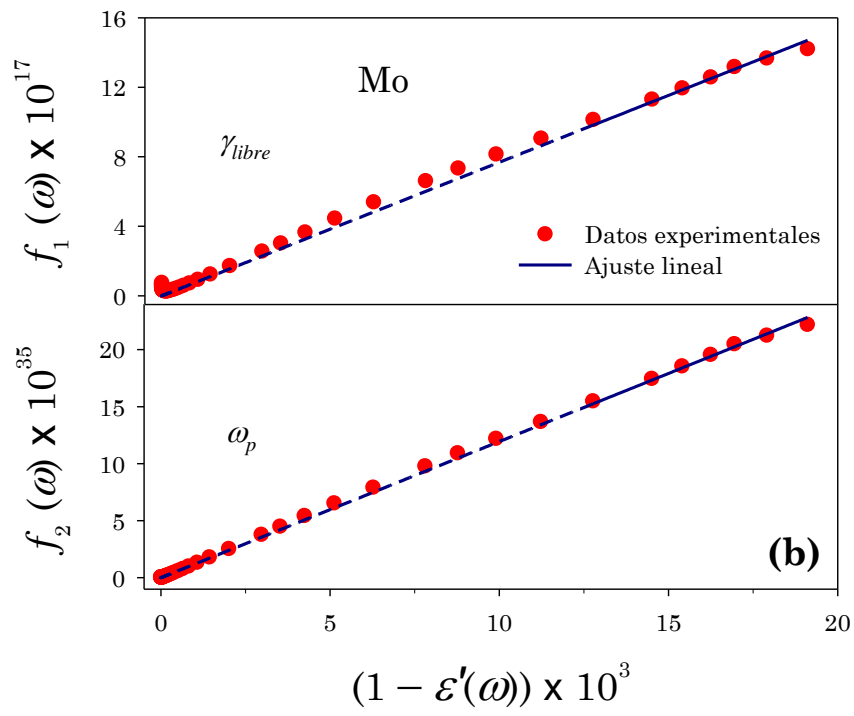
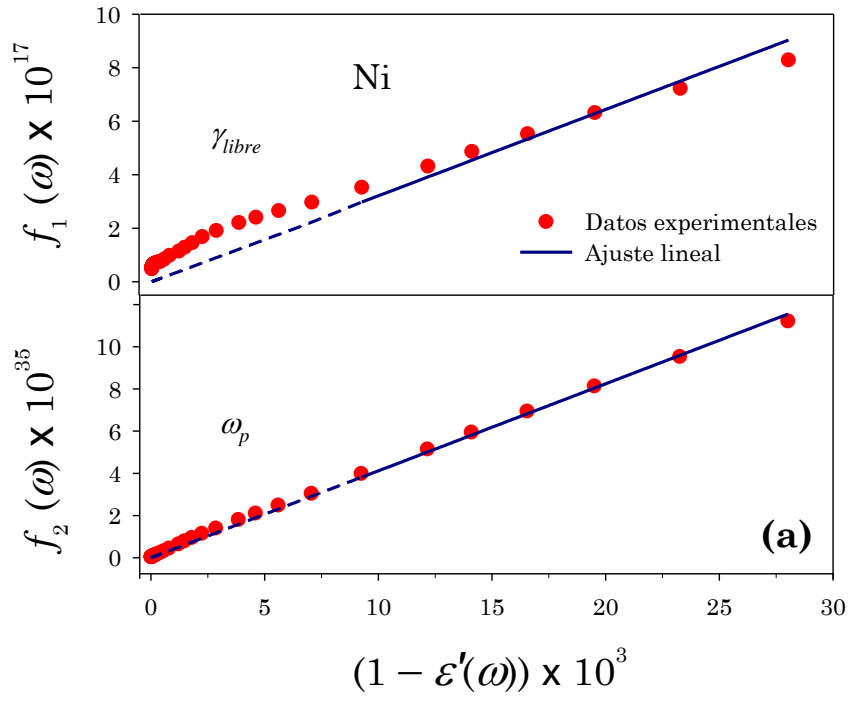
Los valores de la función dieléctrica experimental *bulk* fueron obtenidos a partir de los índices de refracción reportados en la literatura, usando las expresiones mostradas en la Ec. 2.39. En la Tabla 2.1 se muestran los distintos rangos de longitudes de onda para los cuales fueron obtenidos los valores experimentales del índice de refracción de los diferentes metales, aunque para cálculos posteriores se utilizarán frecuencias ( $\omega$ ).

**Tabla 2.1:** Rango de longitudes de onda correspondientes a las medidas experimentales del índice de refracción de Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na.

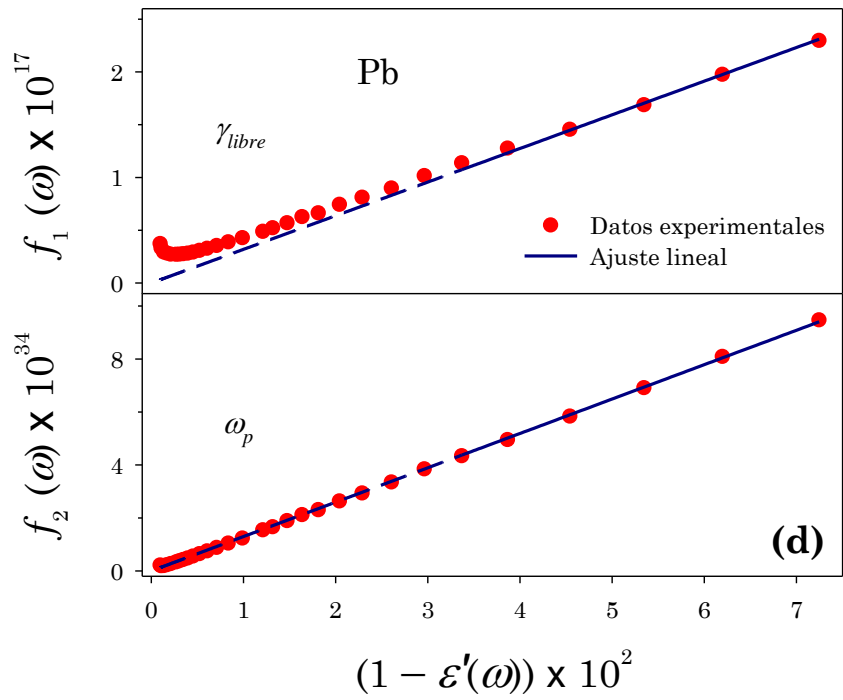
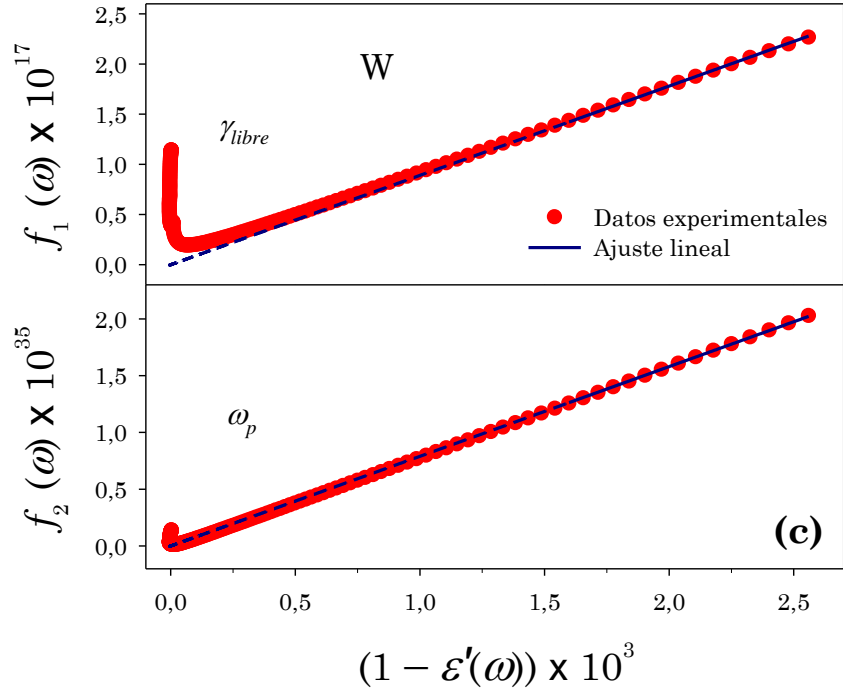
Metal	Rango de $\lambda$ [nm]	Autor	Referencia
Ni	670 - 80000	Ordal M. A.	[130]
Mo	670 - 80000	Ordal M. A.	[131]
W	206 - 12400	Rakić A. D.	[132]
Pb	670 - 6670	Ordal M. A.	[130]
Zn	1230 - 70000	Motulevich G. P.	[133]
Na	326 - 2070	Inagaki T.	[134]

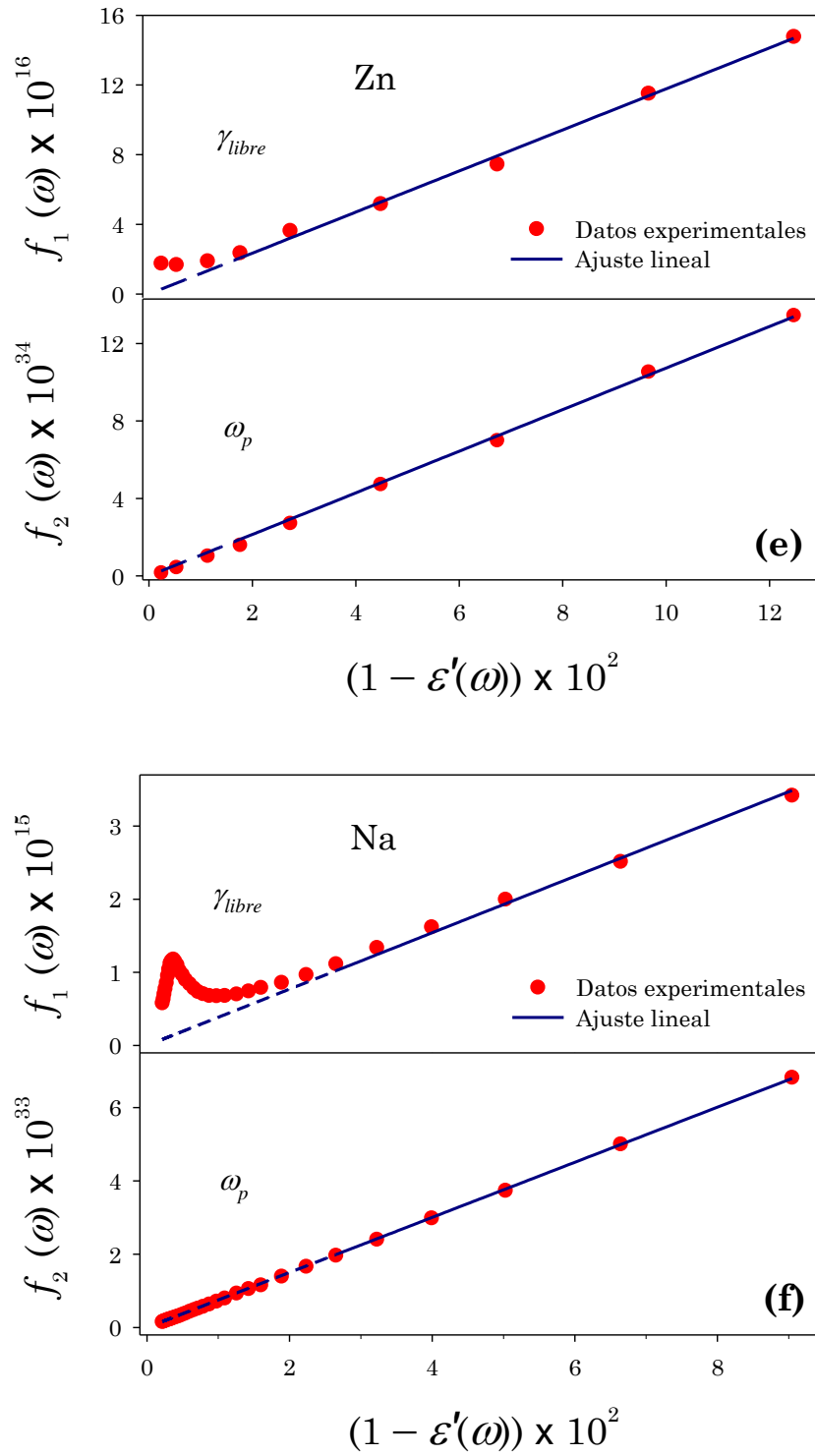
En la Figura 2.3 se exhiben las gráficas de  $f_1(\omega)$  y  $f_2(\omega)$  en función de  $(1 - \epsilon'(\omega))$ , para los metales ya mencionados. Los círculos corresponden a los datos obtenidos de la Ec. 2.60 y Ec. 2.61, teniendo en cuenta los datos de la función dieléctrica derivados de los valores experimentales del índice de refracción para diferentes frecuencias. La línea continua representa el ajuste lineal (con intercepto en el origen), sólo para aquellos datos que satisfacen el modelo de Drude. Las líneas de segmentos muestran la extrapolación de las líneas continuas hasta el intercepto con el origen.

De los paneles de la Figura 2.3, se puede observar que en la región de longitudes de onda cortas los datos no son ajustados linealmente. Esta situación se debe a que, las transiciones interbanda  $d$ - $sp$ , de los electrones ligados, no son tenidas en cuenta en el modelo de Drude de la función dieléctrica.









**Figura 2.3:** Gráficas de  $f_1(\omega)$  y  $f_2(\omega)$  en función de  $(1 - \epsilon'(\omega))$  para: (a) Ni, (b) Mo, (c) W, (d) Pb, (e) Zn y (f) Na. Los círculos corresponden a las funciones calculadas a partir de los datos experimentales (Tabla 2.1). La línea continua representa la regresión lineal donde la función dieléctrica experimental *bulk* puede ser descrita mediante el modelo de Drude. La línea de segmento indica la extrapolación de la línea continua al origen. Las pendientes de los ajustes lineales permiten determinar los valores de  $\gamma_{\text{libre}}$  y  $\omega_p$ .

En la Tabla 2.2 se presentan los valores de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  determinados para los seis metales analizados, a partir del ajuste lineal descripto anteriormente y mostrado en la Figura 2.3, junto con los valores proporcionados por otros autores con fines comparativos.

**Tabla 2.2:** Parámetros de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  determinados, en este trabajo de Tesis, por el método descripto en la Sección 2. 2. 2, junto con aquéllos calculados por otros autores para Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na.

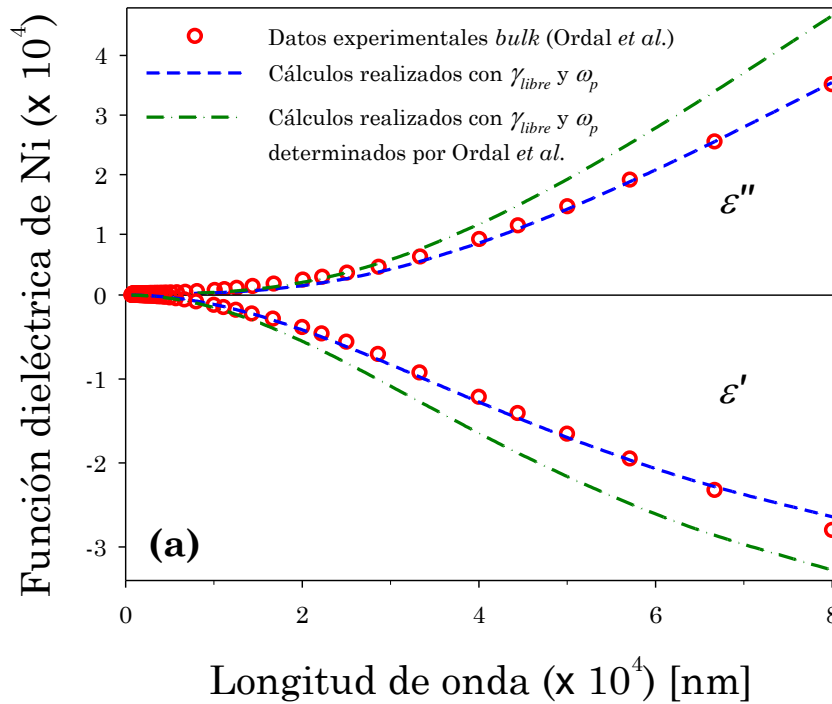
Metal	$\gamma_{libre} \times 10^{13} [\text{s}^{-1}]$	$\omega_p \times 10^{15} [\text{s}^{-1}]$	Referencia
Ni	$3,160 \pm 0,245$	$6,408 \pm 0,121$	[Esta Tesis]
	3,355	7,427	[130]
Mo	$7,693 \pm 0,551$	$10,929 \pm 0,302$	[Esta Tesis]
	7,766	11,347	[131]
W	$8,900 \pm 0,074$	$8,887 \pm 0,019$	[Esta Tesis]
	9,723	20,085	[132]
Pb	$31,712 \pm 0,992$	$11,413 \pm 0,214$	[Esta Tesis]
	22,148	11,197	[130]
Zn	$11,778 \pm 0,493$	$10,360 \pm 0,132$	[Esta Tesis]
	10,8	14,4	[133], [135]
Na	$3,868 \pm 0,173$	$8,669 \pm 0,037$	[Esta Tesis]
	4,193	8,569	[134], [136]

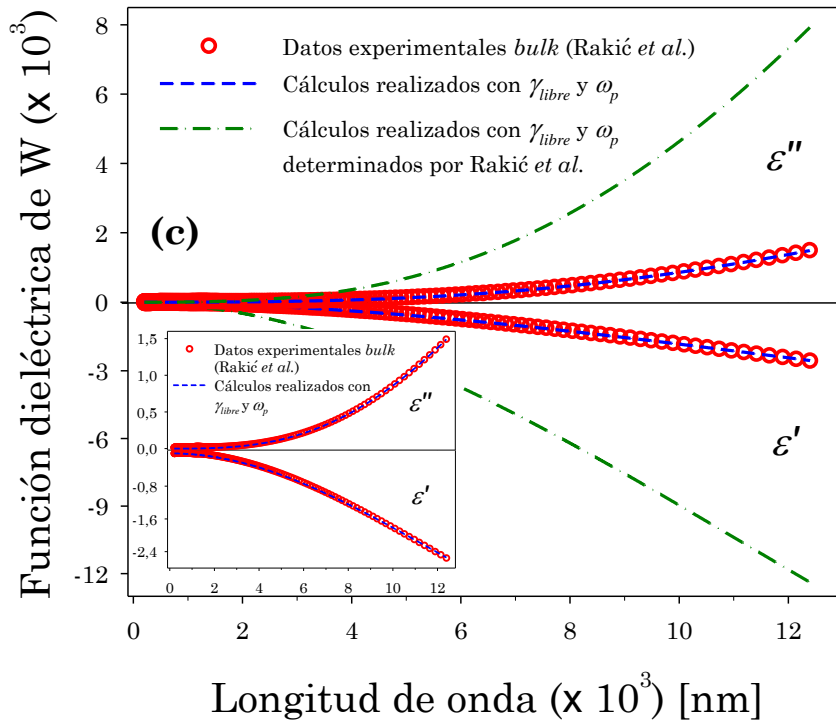
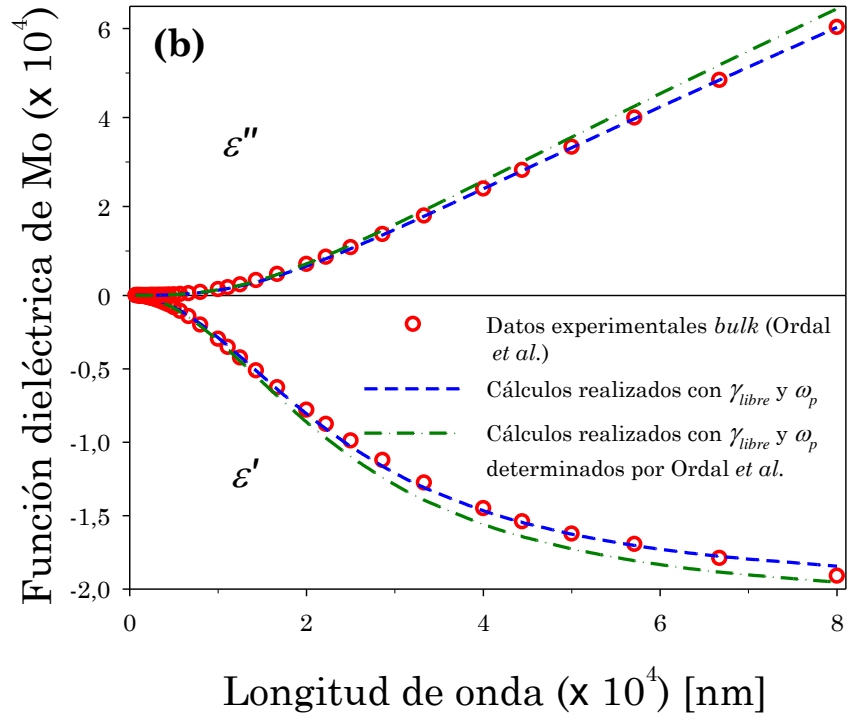
Los errores en la determinación, enumerados en la Tabla 2.2, corresponden a la desviación de la raíz cuadrática media (RMSD, por sus siglas en inglés) del ajuste por mínimos cuadrados. Los errores porcentuales derivados de RMSD son 0,8% - 8% para  $\gamma_{libre}$  y 0,2% - 2,7% para  $\omega_p$ , probando que el método utilizado en esta Tesis produce una mayor precisión en la determinación de estos parámetros, cuando se los compara con los

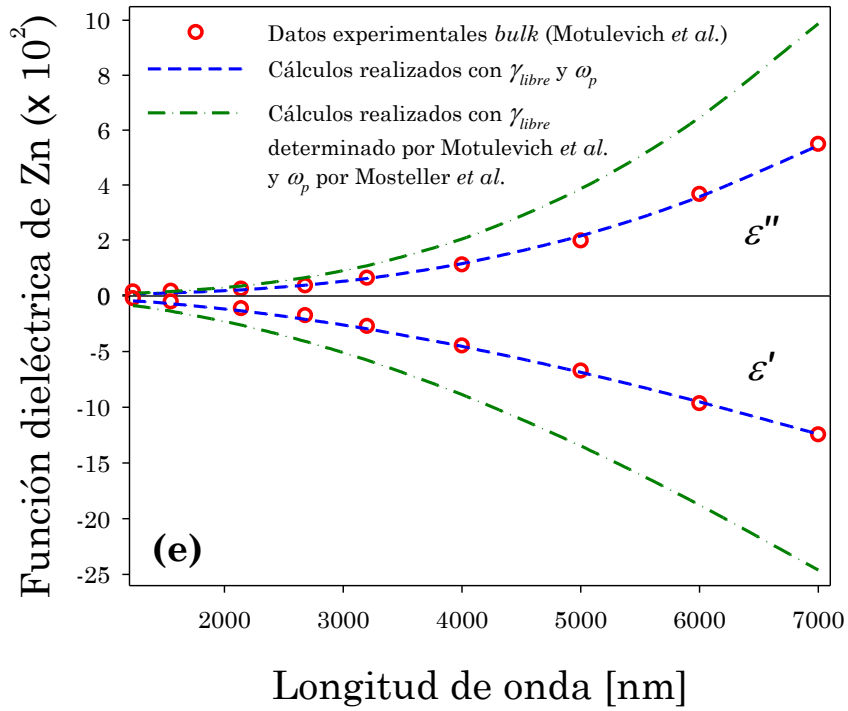
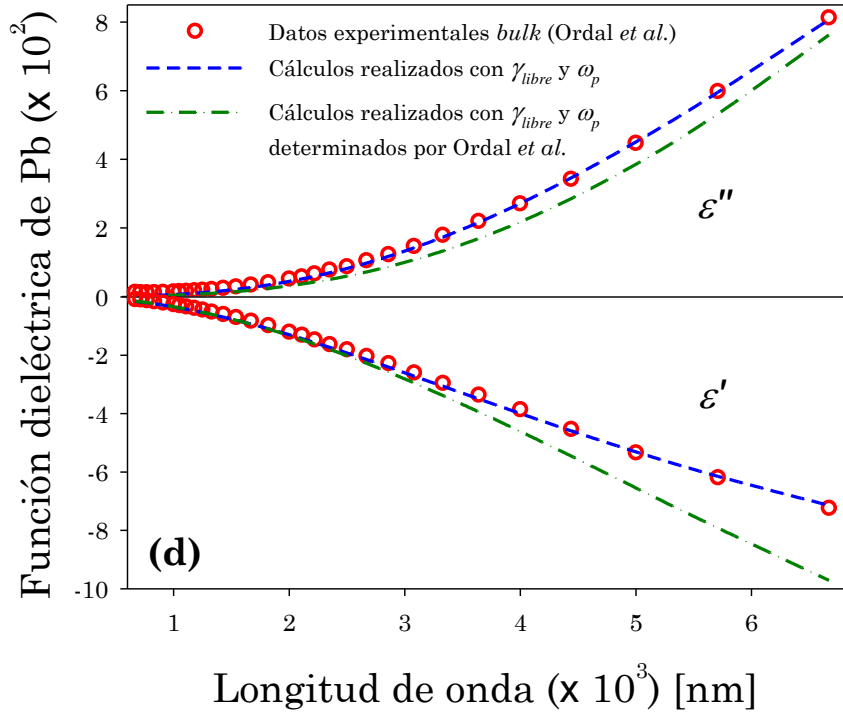
métodos tradicionales. Dicha precisión es necesaria para una reproducción confiable de la función dieléctrica y los posteriores cálculos de los espectros de extinción.

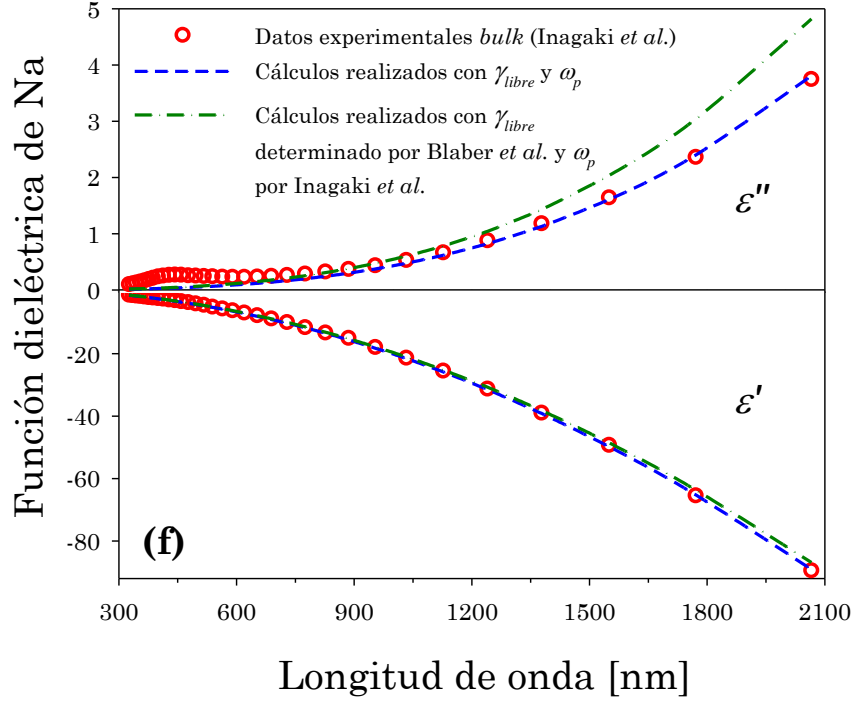
Con los valores de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  mostrados en la Tabla 2.2 es posible ajustar la función dieléctrica compleja experimental *bulk* para cada metal usando la Ec. 2.58.

A efectos de analizar la bondad del método utilizado en este trabajo para la determinación de los parámetros  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$ , se compara la función dieléctrica calculada a partir del método antes descrito con los valores experimentales extraídos de la literatura. En la Figura 2.4 se muestran las partes real e imaginaria de la función dieléctrica experimental *bulk* (círculos huecos) para Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na. Las líneas de segmentos representan la función dieléctrica compleja calculada con los valores de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  mostrados en la Tabla 2.2, mientras que las líneas de segmentos y puntos corresponden a la función dieléctrica obtenida con los parámetros de Drude reportados en la literatura.









**Figura 2.4:** Función dieléctrica compleja teórica y experimental *bulk* para: (a) Ni, (b) Mo, (c) W, (d) Pb, (e) Zn y (f) Na. Los círculos huecos representan las partes real e imaginaria de la función dieléctrica experimental *bulk*. Las líneas de segmentos muestran el ajuste de esta función dieléctrica compleja *bulk* calculado con la Ec. 2.58 usando los valores de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  determinados en esta Tesis. Las líneas de segmentos y puntos representan el mismo ajuste anterior, usando los valores de dichos parámetros reportados por otros autores (ver Tabla 2.2). El recuadro del panel (c) exhibe una ampliación de la curva, usando sólo los parámetros determinados, para una mejor observación.

Se puede ver fácilmente que, para cada metal, el mejor ajuste a la función dieléctrica compleja experimental *bulk* está dado por el cálculo realizado con los valores determinados en esta Tesis en rangos que van desde el NIR hasta el FIR, según el metal analizado.

La función dieléctrica calculada con los parámetros obtenidos en esta Tesis produce resultados muy confiables que permiten extrapolarla a regiones de longitudes de onda donde no existen valores experimentales. También se puede observar la notable divergencia de dicha función entre los cálculos teóricos que utilizan  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  tomados de otros autores y los valores experimentales tomados de la literatura. Dicha divergencia se

observa marcadamente para  $\lambda > 20 \mu\text{m}$  en los casos de Ni y Mo, para  $\lambda > 2 \mu\text{m}$  en los casos de W, Pb y Zn, y para  $\lambda > 1 \mu\text{m}$  en el caso de Na. En síntesis, la excelente concordancia entre los datos experimentales y el ajuste teórico que se muestra en los diferentes paneles, respalda la potencialidad del método, descripto anteriormente, para determinar  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$ .

Para el caso del W, graficado en el panel (c), el recuadro presenta una ampliación de la función dieléctrica compleja experimental *bulk* y la calculada utilizando los parámetros  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  obtenidos en esta Tesis, observándose que existe un excelente acuerdo entre ambas curvas.

Utilizando este método, se pudieron determinar los parámetros de Drude para otros metales además de los mostrados en esta Sección. En la Tabla 2.3 se muestran los parámetros de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  determinados para Oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu), hierro (Fe), platino (Pt), titanio (Ti), tantalio (Ta), aluminio (Al) y vanadio (V) [129, 137].

**Tabla 2.3:** Parámetros de  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  determinados por el método descripto en la Sección 2. 2. 2 para: Au, Ag, Cu, Fe, Pt, Ti, Ta, Al y V.

<b>Metal</b>	<b><math>\gamma_{libre} \times 10^{13} [\text{s}^{-1}]</math></b>	<b><math>\omega_p \times 10^{15} [\text{s}^{-1}]</math></b>
Au	$12,6 \pm 0,4$	$13,23 \pm 0,21$
Ag	$3,12 \pm 0,25$	$13,75 \pm 0,07$
Cu	$16,6 \pm 0,9$	$13,07 \pm 0,14$
Fe	$3,05 \pm 0,04$	$5,167 \pm 0,024$
Pt	$13,136 \pm 0,632$	$8,33 \pm 0,03$
Ti	$4,565 \pm 0,076$	$3,97 \pm 0,01$
Ta	$9,6 \pm 0,2$	$11,41 \pm 0,08$
Al	$17,07 \pm 0,69$	$19,656 \pm 0,059$
V	$9,378 \pm 0,047$	$7,807 \pm 0,039$



### 2. 2. 3. Función dieléctrica dependiente del tamaño para algunos metales

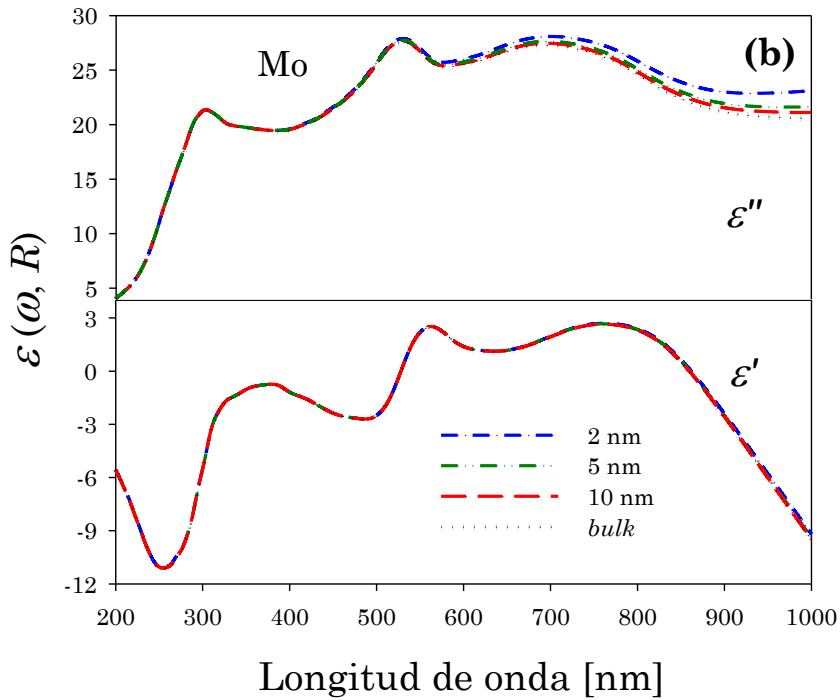
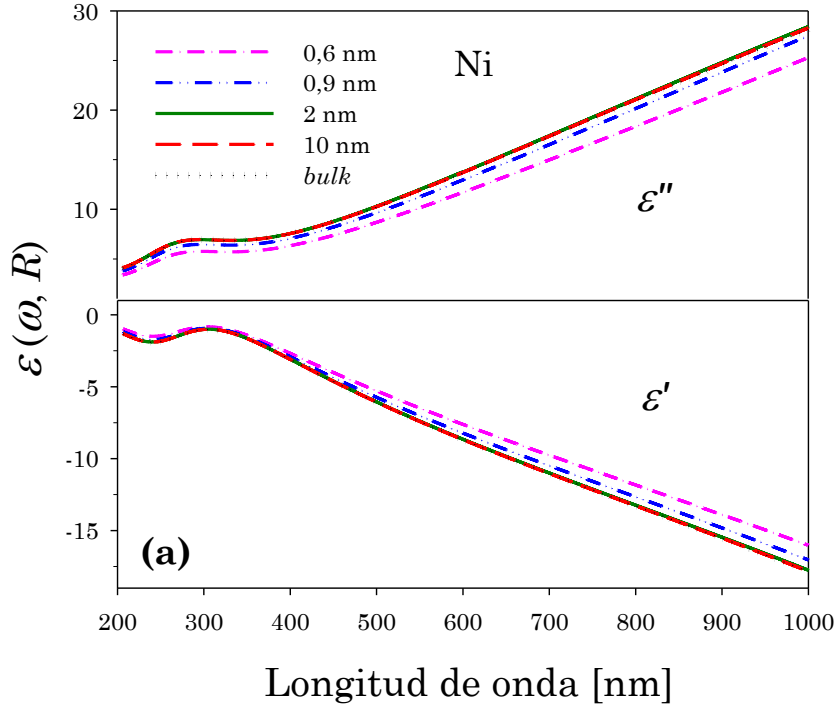
A partir de la construcción matemática de la función dieléctrica dependiente del tamaño descrita en la Sección 2. 2. 1, y la determinación de los parámetros  $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$  del modelo de Drude (Ec. 2.40), realizada en la Sección 2. 2. 2. 1, se puede estudiar el comportamiento de la función dieléctrica en la nanoescala en función de la longitud de onda.

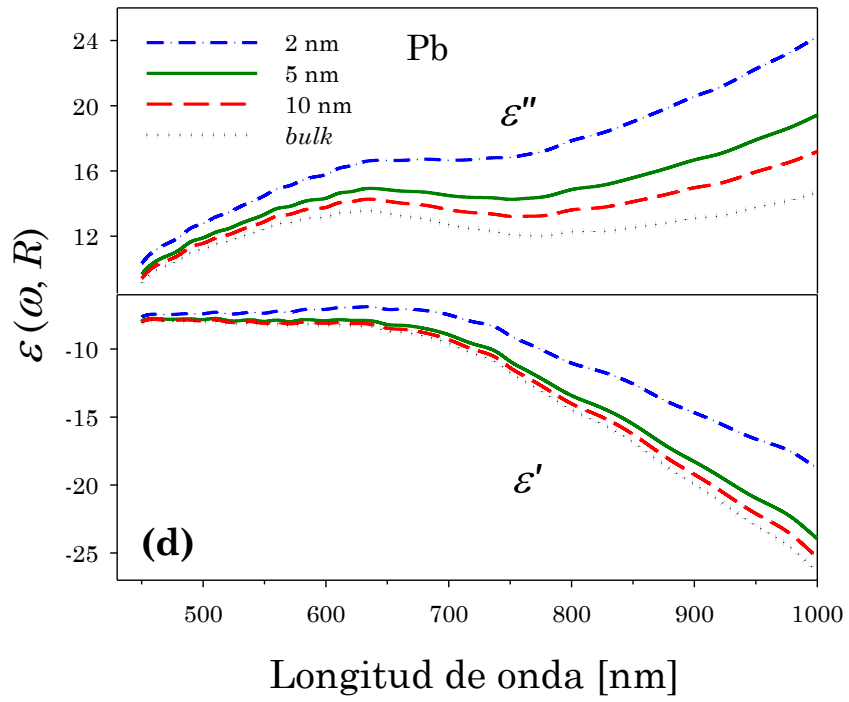
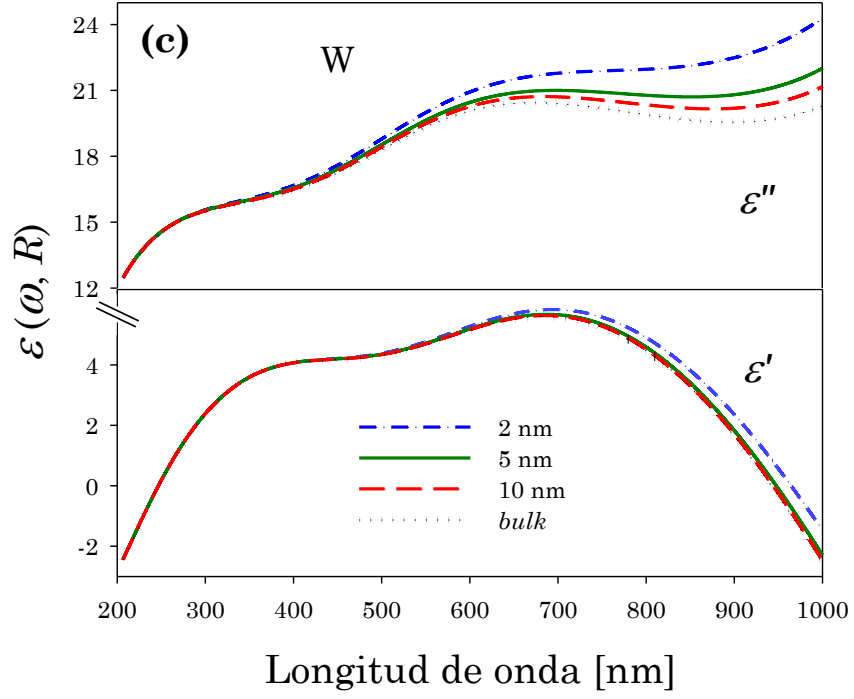
En la Figura 2.5 se muestra el comportamiento de las partes real e imaginaria de la Ec. 2.56, usando la funciones dieléctricas experimentales *bulk* ( $\epsilon_{bulk}(\omega)$ ) de Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na, obtenidas de la bibliografía (Tabla 2.1). Para las múltiples aplicaciones de las nanoestructuras, es interesante observar el comportamiento de la función dieléctrica en la región del UV cercano-visible-IR cercano. En esta región espectral, algunos de los autores (Tabla 2.1) no reportan medidas para las longitudes de onda menores, por esta razón los datos para  $\epsilon_{bulk}(\omega)$  se toman de [132] para níquel, [138] para molibdeno, [139] para plomo y [140] para zinc.

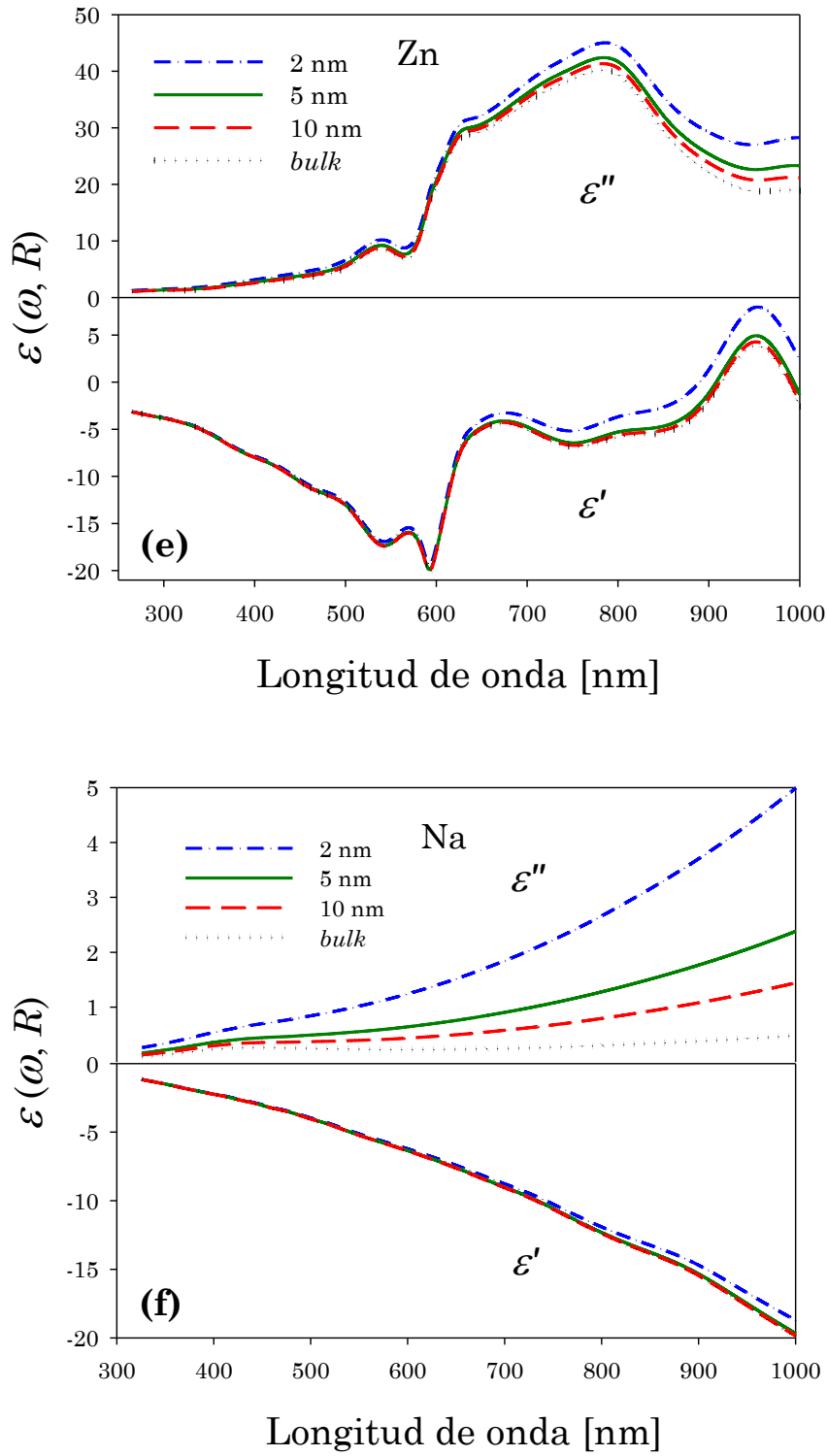
**Tabla 2.4:** Velocidad de Fermi utilizada para los cálculos de la función dieléctrica de Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na, junto con su referencia bibliográfica correspondiente.

Metal	$v_F \times 10^{14}$ [nm s <sup>-1</sup> ]	Referencia
Ni	2,8	[142]
Mo	3,7	[143]
W	9,2	[144]
Pb	18,3	[145]
Zn	18,3	[145]
Na	10,7	[145]

Los valores de los parámetros de Drude ( $\gamma_{libre}$  y  $\omega_p$ ) y la velocidad de Fermi, usados para los cálculos teóricos de los diferentes metales se resumen en la Tabla 2.3 y Tabla 2.4, respectivamente. Las constantes  $C$  y  $R_0$  son consideradas generalmente en la literatura con un valor de 0,8 [121, 141] y 0,35 nm [128], respectivamente.







**Figura 2.5:** Valores teóricos de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica dependiente del tamaño en función de la longitud de onda para diferentes radios de: (a) Ni, (b) Mo, (c) W, (d) Pb, (e) Zn y (f) Na.

Es interesante notar que, para tamaños entre 2 nm y 10 nm existen notables diferencias en las partes real e imaginaria de la función dieléctrica para los metales analizados, especialmente para longitudes de onda en la zona del rojo al cercano IR. Por otro lado, se distingue que para tamaños mayores que 10 nm, estas mismas funciones tienden a los valores de la función dieléctrica experimental *bulk*.

### 2. 3. Análisis del comportamiento de los espectros de extinción teóricos

Una vez obtenidos los parámetros relacionados a la función dieléctrica mencionados en la Tabla 2.2 y Tabla 2.3, y luego de analizar el comportamiento de la función dieléctrica con el tamaño para varios metales en un rango de radios nanométricos, fue posible estudiar teóricamente la influencia de aquélla en los espectros de extinción.

Como ya se ha mencionado, a partir de la teoría de Mie descrita en la Sección 2. 1, se obtienen las expresiones para las secciones eficaces de scattering (Ec. 2.21), extinción (Ec. 2.22) y absorción (Ec. 2.23) para el caso de esferas metálicas pequeñas en función del tamaño, del índice de refracción del metal y del índice de refracción del medio circundante.

Para el cálculo de las secciones eficaces mencionadas para NPs metálicas en suspensión, es necesario incluir las correcciones por tamaño de la función dieléctrica con el objeto de calcular el índice de refracción de metales en la nanoescala. La función dieléctrica del medio circundante se obtiene mediante la ecuación de Sellmeier (Ec. 2.62), que es una relación empírica entre el índice de refracción  $N$  y la longitud de onda  $\lambda$  para un medio en general transparente [146],

$$n^2(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = A + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad \text{Ec. 2.62}$$

donde los coeficientes  $A$ ,  $B_{1,2,3}$  y  $C_{1,2,3}$  son determinados experimentalmente para cada material. En los cálculos teóricos desarrollados en esta Tesis, se utiliza la Ec. 2.62 para determinar la función dieléctrica de los medios que rodean las NPs como el agua y el n-heptano. De igual manera, se emplea esta expresión para calcular la función dieléctrica del aire con la que se modelan los núcleos de NPs de tipo core-shell, como se verá en las siguientes Secciones:

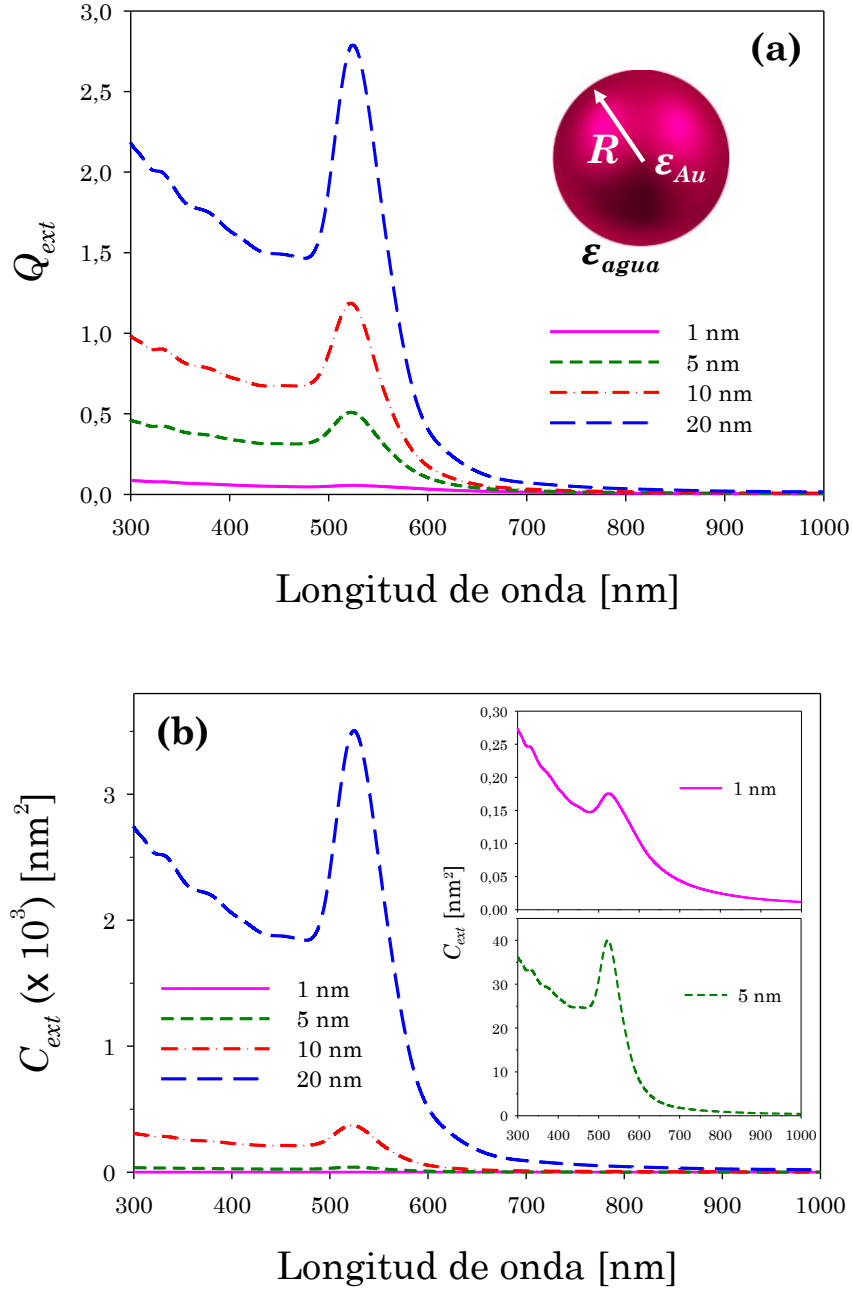
$$\varepsilon_{agua}(\lambda) = 1,324 + \frac{3046}{\lambda^2} \quad \text{Ec. 2.63}$$

$$\varepsilon_{n-heptano}(\lambda) = 1,3769 + \frac{3920,012}{\lambda^2} + \frac{5,8947 \times 10^7}{\lambda^4} \quad \text{Ec. 2.64}$$

$$\varepsilon_{aire}(\lambda) = 1 + \frac{0,0579 \lambda^2}{238,019 \lambda^2 - 1} + \frac{0,0017 \lambda^2}{57,362 \lambda^2 - 1} \quad \text{Ec. 2.65}$$

Una forma conveniente de estudiar el comportamiento espectral de los procesos de scattering, extinción y absorción de NPs metálicas al ser iluminadas con una fuente de luz blanca, es analizando la llamada “eficiencia” de cada uno de estos fenómenos (Ec. 2.24, Ec. 2.25 y Ec. 2.26). Esto se debe a que una NP con un tamaño de un orden de magnitud mayor que otra, puede llegar a extinguir y/o absorber tres órdenes de magnitud más de luz, como se muestra en la Figura 2.6 para el caso de NPs de oro.

Como se observa en la Figura 2.6, si se estudia la respuesta espectral de las NPs a partir de la sección eficaz ( $C_{ext}$ ) se pierde el contraste, ya que las NPs de mayor tamaño presentan mayor respuesta óptica respecto a los fenómenos descriptos.



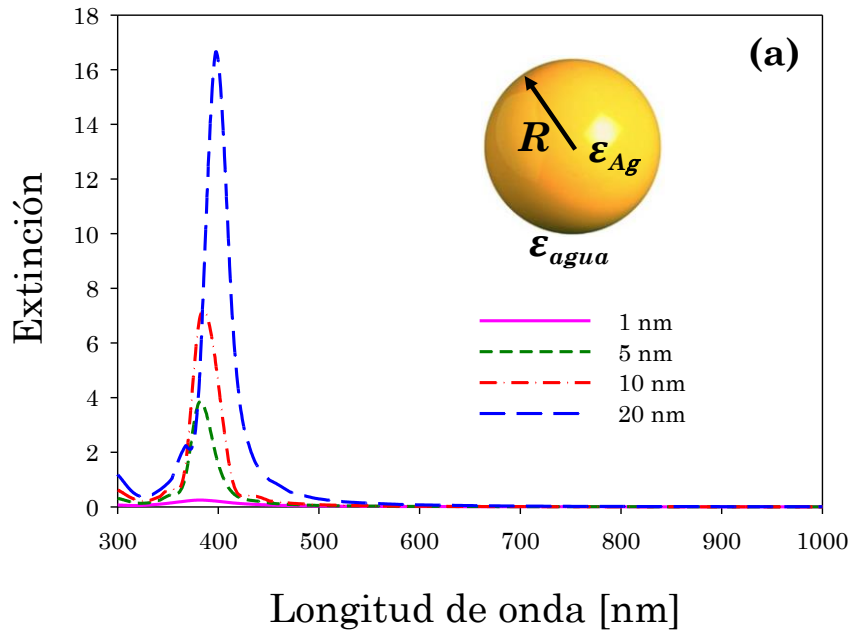
**Figura 2.6:** Cálculos teóricos de: (a) eficiencia de extinción ( $Q_{ext}$ ), y (b) sección eficaz de extinción ( $C_{ext}$ ) para NPs de oro en agua. Los cálculos se realizan utilizando la función dieléctrica experimental *bulk* de oro medida por Johnson y Christy [71], y la velocidad de Fermi reportada en [124].

Es interesante notar que tanto los espectros de  $Q_{ext}$  como de  $C_{ext}$  poseen la misma resonancia plasmónica y FWHM, por lo que las respuestas

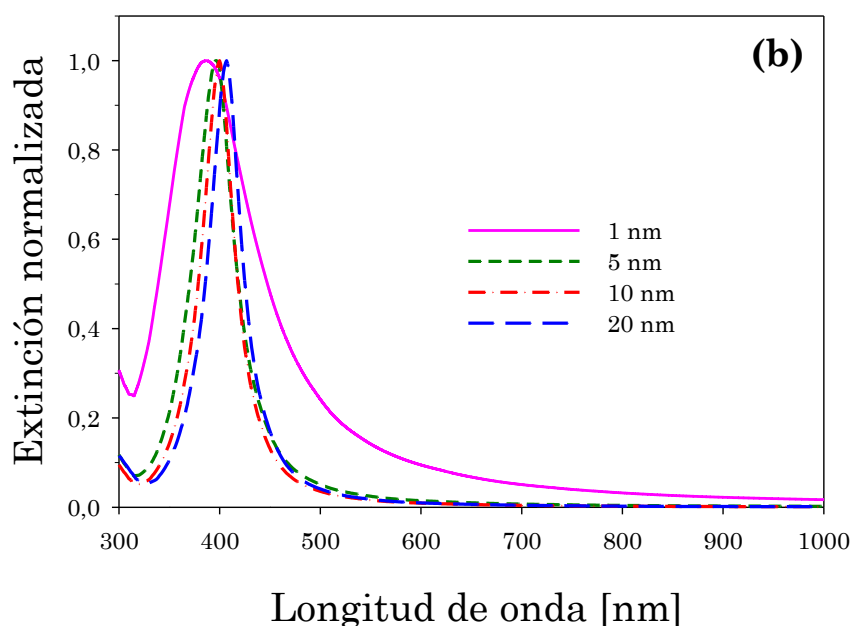
espectrales de las nanoestructuras se realizarán a través de los cálculos de eficiencia.

### 2.3.1. Características espectrales de nanopartículas de plata

En la Figura 2.7 (a) se muestran los espectros de extinción en función de la longitud de onda producidos por NPs de plata de diferentes tamaños en agua, calculados con las expresiones Ec. 2.22 y Ec. 2.25. Para una mejor apreciación del resultado espectral, se presentan en la Figura 2.7 (b) los mismos espectros de extinción normalizados al valor de la resonancia plasmónica. Para el cálculo teórico se utilizó la función dieléctrica experimental *bulk* tomada de la literatura [147], los parámetros del modelo de Drude mostrados en la Tabla 2.3 y la velocidad de Fermi reportada en [141]. La función dieléctrica del agua fue calculada a partir de la Ec. 2.58.





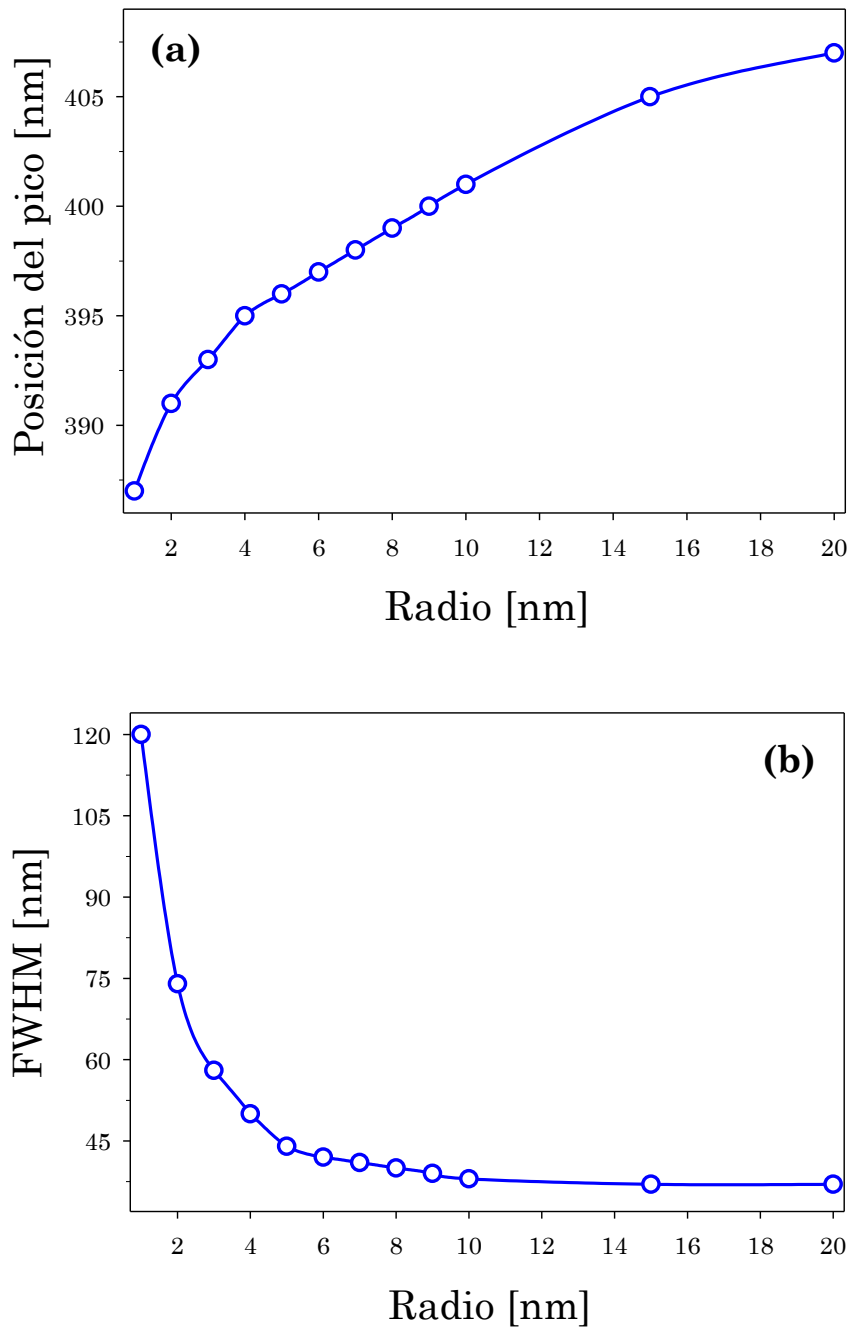


**Figura 2.7:** (a) Espectros de extinción teórico de NPs de Ag de diferentes tamaños en agua. (b) Espectros de extinción mostrados en (a) normalizados al valor de la resonancia plasmónica para una mejor apreciación de los resultados.

En el panel (b), se pueden notar dos aspectos importantes: 1) la longitud de onda de la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo a medida que aumenta el tamaño de la NP y 2) el FWHM disminuye a medida que aumenta el radio de la NP. El comportamiento general de estas características espectrales puede ser representado si la longitud de onda de la resonancia del plasmón y el FWHM se grafican en función del radio de la NP.

En la Figura 2.8 se representan las curvas de la resonancia plasmónica y el FWHM de los espectros de extinción teóricos para NPs de Ag en agua en función del radio de la NP.

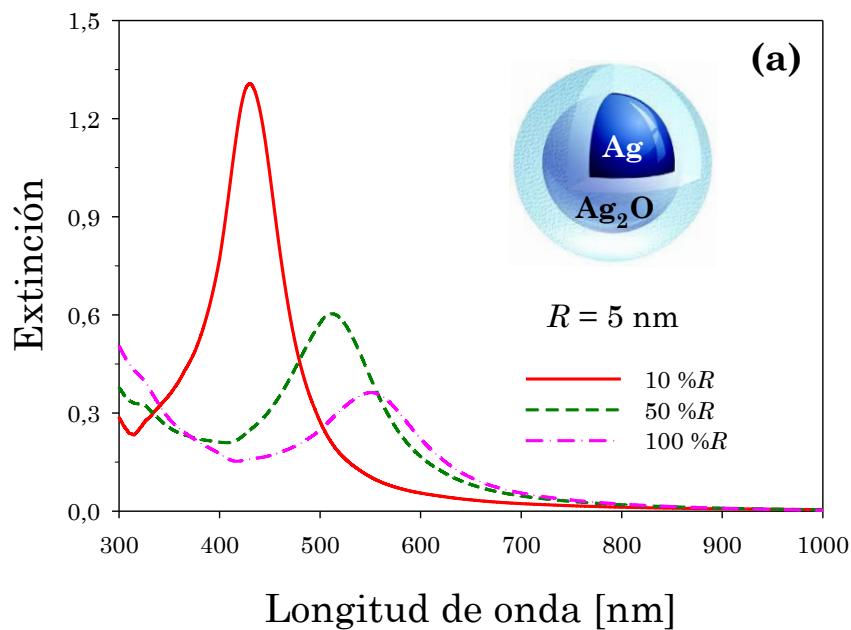
Se puede observar con mayor detalle el desplazamiento hacia el rojo de la resonancia plasmónica al mismo tiempo que disminuye el FWHM cuando el radio de la NP se incrementa. Para el caso de una suspensión coloidal monodispersa, estas curvas permiten determinar unívocamente el tamaño de NPs [148] por medio de una técnica espectroscópica.

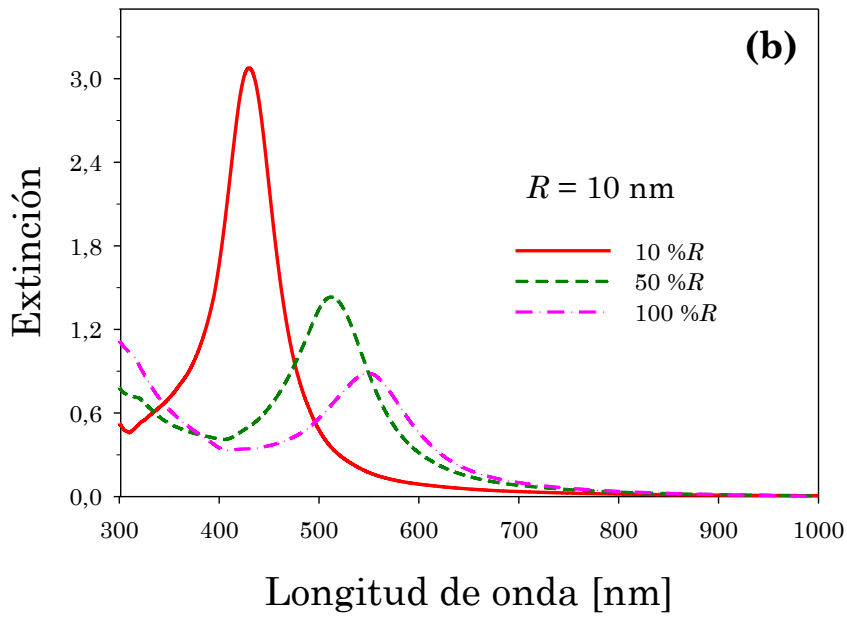


**Figura 2.8:** (a) Posición del pico y (b) FWHM de la resonancia plasmónica de los espectros de extinción teóricos de NPs de Ag en agua, en función del radio de las mismas.

Sin embargo, cuando se obtienen experimentalmente NPs metálicas en suspensión coloidal, existe una alta probabilidad de obtener partículas que presenten algún tipo de oxidación en las capas más externas. Estas

estructuras más complejas son modeladas mediante NPs de tipo core-shell. En la Figura 2.9 se exhiben, a modo de ejemplo, los espectros de extinción teóricos de NPs de plata de 5 nm (panel (a)) y 10 nm de radio de núcleo (panel (b)), para tres espesores diferentes de recubrimiento de óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) inmersas en agua. En este tipo de nanoestructuras core-shell, se puede observar que los espectros de extinción de NPs aisladas son muy sensibles a cambios en el espesor del recubrimiento. Por este motivo, se perciben dos aspectos importantes: 1) la longitud de onda de la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo con incrementos de espesores de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y 2) el FWHM disminuye a medida que aumenta el radio del núcleo, mientras que se incrementa a medida que crece el espesor del óxido. Este último comportamiento del FWHM se debe a la existencia de una parte imaginaria no despreciable en la función dieléctrica del óxido de plata (relacionado con la pérdida de energía [70, 121], que produce un corrimiento del pico plasmónico junto con una reducción de su intensidad a medida que aumenta el espesor del óxido.

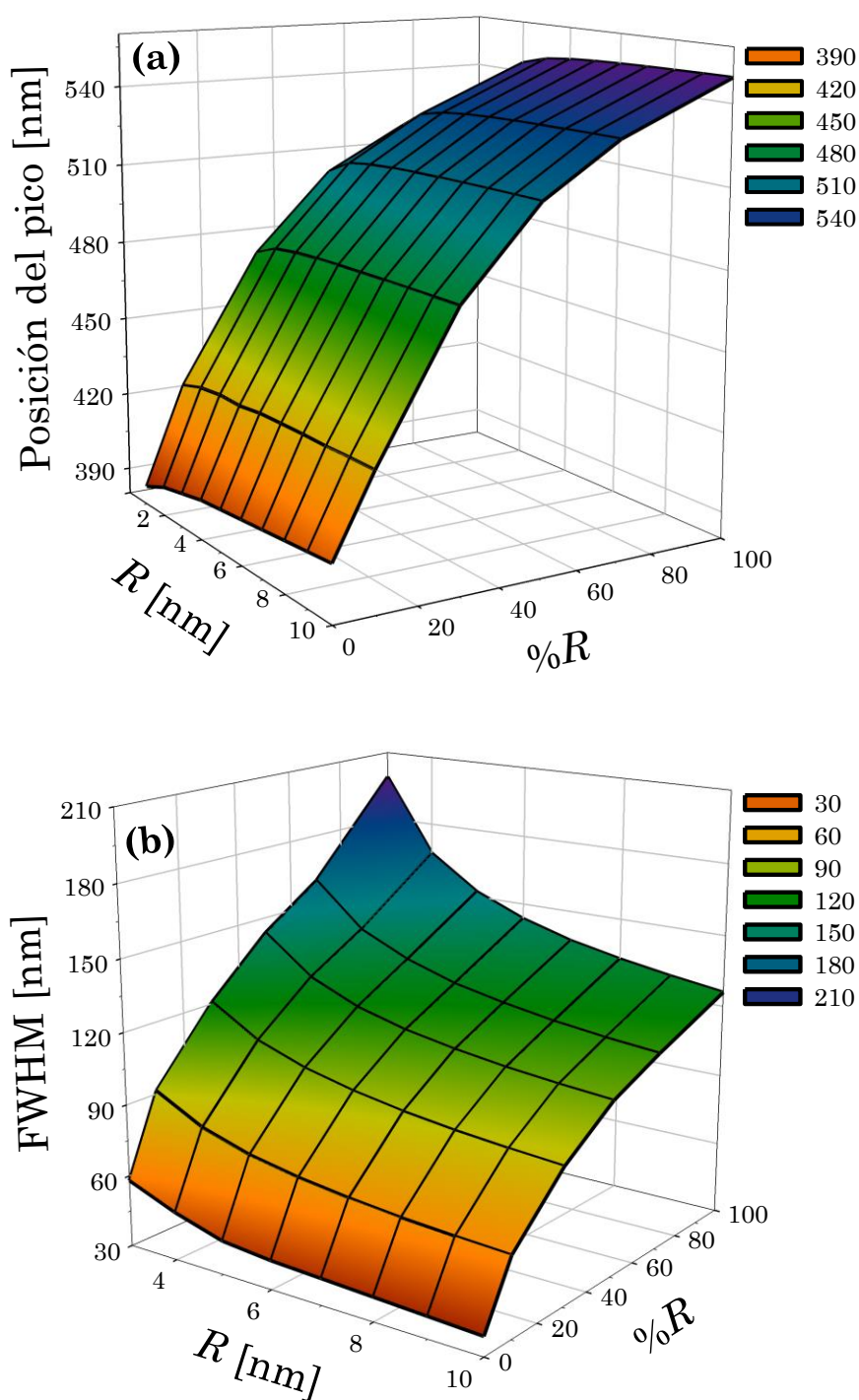




**Figura 2.9:** Espectros de extinción calculados para NPs de Ag@Ag<sub>2</sub>O con radios de núcleo de: (a)  $R = 5$  nm y (b)  $R = 10$  nm, para diferentes espesores del recubrimiento, en agua. Los datos de la función dieléctrica de plata y Ag<sub>2</sub>O fueron tomados de la literatura [147].

De la misma forma que se analizan las características espectrales para las NPs simples, se puede estudiar el comportamiento de la posición del pico del plasmón y el FWHM en función del radio del núcleo ( $R$ ) y del espesor del recubrimiento ( $\%R$ ).

La Figura 2.10 muestra, con mayor detalle, gráficos 3D de estas características espectrales para valores discretos de las últimas variables usando agua (Ec. 2.63) como medio circundante. Se puede observar que, mientras la resonancia del plasmón parece tener una fuerte dependencia con espesores del recubrimiento y una débil dependencia con radios del núcleo (Figura 2.10 (a)), el FWHM depende de ambas variables simultáneamente (Figura 2.10 (b)).



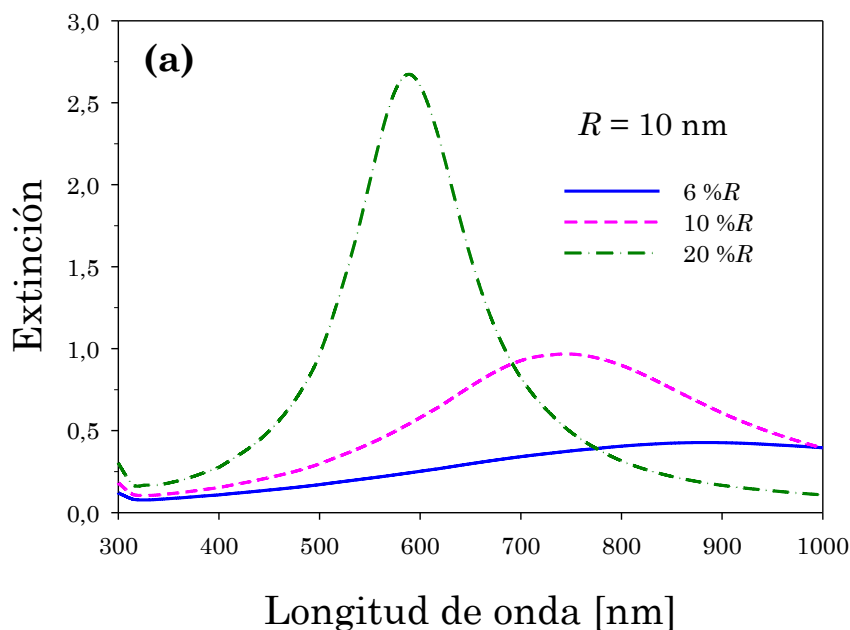
**Figura 2.10:** (a) Longitud de onda del pico del plasmón y (b) FWHM en función del radio del núcleo y del espesor del recubrimiento ( $\%R$ ) para NPs Ag@Ag<sub>2</sub>O en agua.

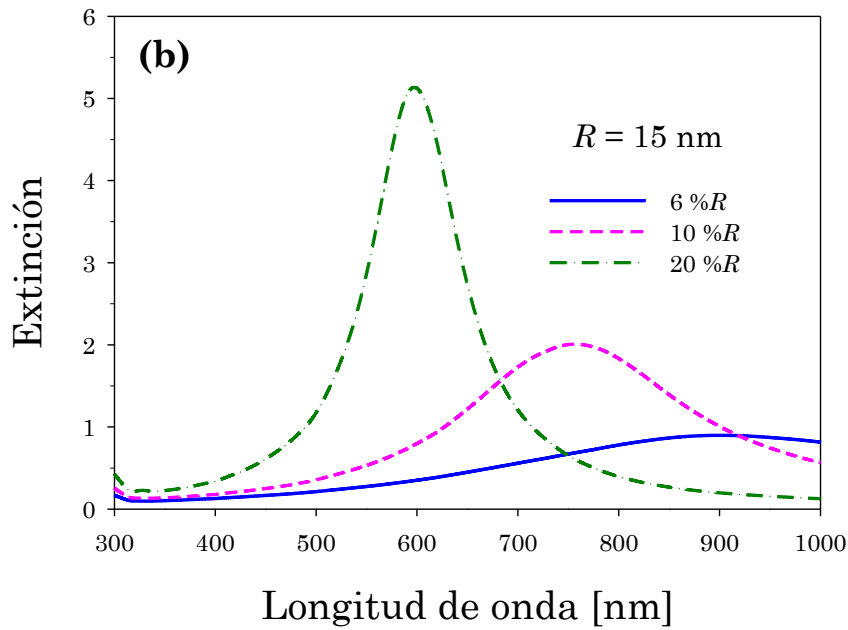
Es posible utilizar estas curvas para determinar el tamaño del núcleo y el grado de oxidación promedio que poseen NPs core-shell presentes en

una suspensión coloidal [149]. Tomando la posición del pico del plasmón de un espectro experimental (ordenada de la Figura 2.10 (a)), es posible determinar el porcentaje de espesor del recubrimiento de óxido de plata. A partir de este valor y con el FWHM experimental, se puede determinar el radio medio del núcleo utilizando la Figura 2.10 (b).

Otro tipo de estructura core-shell muy interesante de estudiar son las NPs que tienen un dieléctrico en el núcleo y un metal en el recubrimiento. Un caso especial que es frecuentemente hallado en suspensiones coloidales obtenidas por FLASiS son las NPs metálicas huecas, que pueden ser modeladas como NPs core-shell cuyo núcleo es considerado como aire o vacío y el recubrimiento como plata. En la Figura 2.11 se exhiben espectros de extinción teóricos de NPs huecas de radio de núcleo  $R = 10$  nm (panel (a)) y  $R = 15$  nm (panel (b)), con diferentes espesores de la capa Ag.

Para ambos ejemplos, se puede ver claramente que la resonancia plasmónica se desplaza hacia el azul a medida que el espesor del recubrimiento aumenta, mientras que el FWHM disminuye. Este comportamiento es esperable ya que cuando el recubrimiento metálico aumenta, tiende a la respuesta plasmónica de una NP simple (Figura 2.7).





**Figura 2.11:** Espectros de extinción teóricos de NPs huecas de Ag en agua, con radios de núcleo de: (a)  $R = 10$  nm y (b)  $R = 15$  nm para diferentes espesores del recubrimiento.

Este análisis de las características espectrales, se puede realizar en los espectros de extinción de cualquier NP metálica que presente resonancia plasmónica.

Hasta aquí se han analizado las características espectrales en soluciones coloidales de NPs de plata tanto en su estructura simple como core-shell, obtenidas por FLASiS.

En la Sección siguiente se describen las propiedades plasmónicas de otro tipo de NPs metálicas, ahora con respuesta magnética y como ejemplo trataremos el caso del níquel.

### 2. 3. 2. Características espectrales de nanopartículas de níquel

Como es conocido, el níquel es un metal ferromagnético. De acuerdo al análisis realizado por Rosensweig [150] la dependencia de la susceptibilidad compleja de NPs magnéticas monodominio con la frecuencia sigue una ley Lorentziana de la forma:

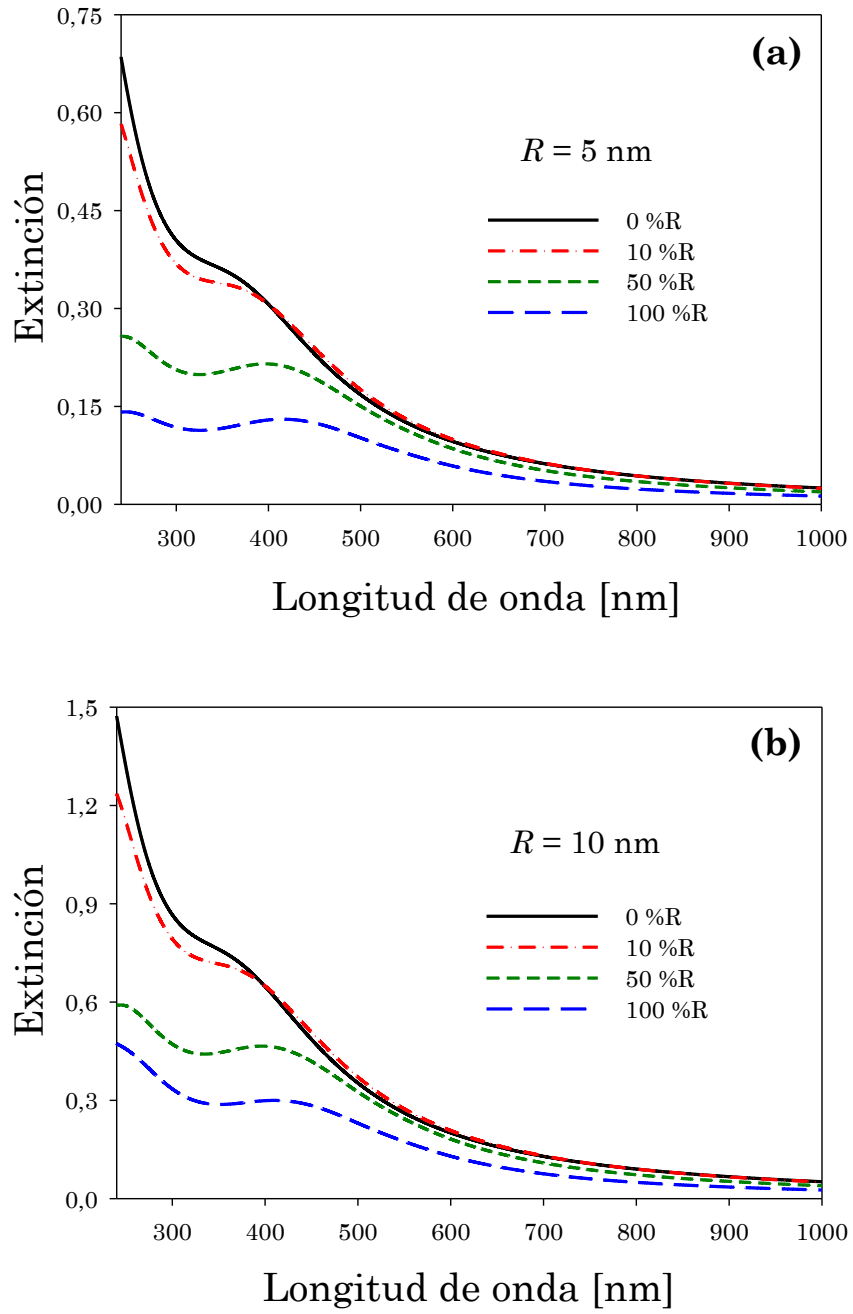
$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Ec. 2.66}$$

donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad de campo estático y  $\tau$  es el tiempo de relajación magnético. Para el caso de NPs de Ni monodominio, el valor de  $\tau$  está típicamente comprendido entre  $10^{-2}$  y  $10^{-6}$  s, que, para las frecuencias del visible, conduce a valores de  $\chi(\omega)$  cercanos a 0. Bajo estas condiciones, la permeabilidad relativa es 1 ( $\mu_r = 1$ ), permitiendo que la extinción de NPs de Ni puedan ser descritas por teoría de Mie para NPs no magnéticas.

En la Figura 2.12 se presentan espectros de extinción teóricos de NPs core-shell Ni@NiO, para  $R = 5$  nm (panel (a)) y  $R = 10$  nm (panel (b)) como radios de núcleo y diferentes espesores del recubrimiento. El valor 0% de recubrimiento representa las NPs simples de Ni. En este caso, se observa que, de igual manera que para las NPs de plata (Figura 2.9), los espectros de extinción se desplazan hacia el rojo cuando el espesor del recubrimiento incrementa.

Debido a que, para el caso de los espectros de extinción de NPs de Ni y Ni@O, como los mostrados en la Figura 2.12, no se puede determinar el valor de FWHM hacia la izquierda de la resonancia plasmónica, se define el pseudo-FWHM. Esta característica se calcula como el doble del intervalo entre la posición de la resonancia del plasmón y la longitud de onda en el FWHM por el lado derecho de la resonancia.

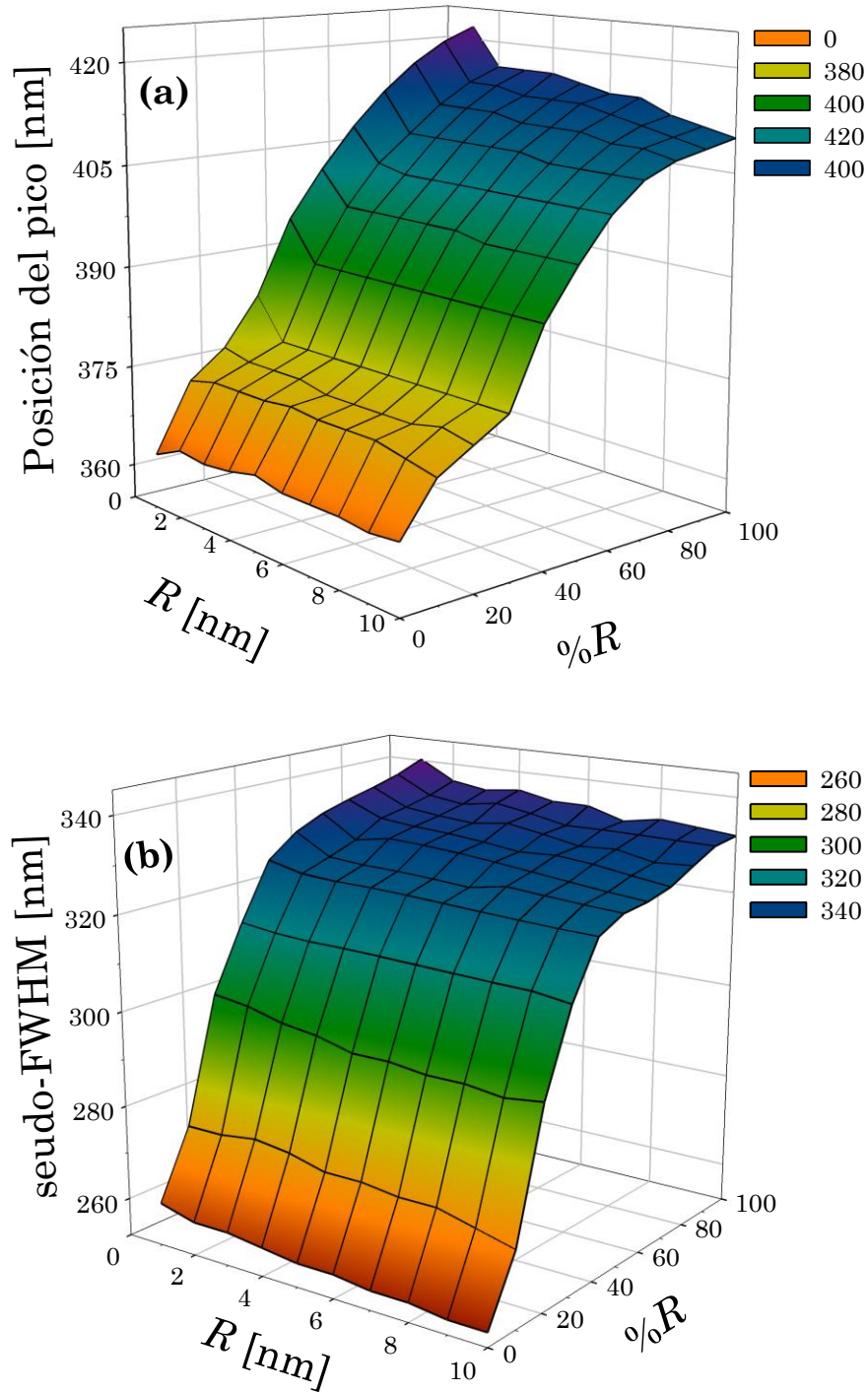




**Figura 2.12:** Espectros de extinción teóricos de NPs core-shell Ni@NiO en agua, con radios de núcleo de: (a)  $R = 5$  nm y (b)  $R = 10$  nm, y diferentes espesores del recubrimiento.

En la Figura 2.13 se presenta el comportamiento de la resonancia plasmónica y del pseudo-FWHM para espectros de extinción teóricos de NPs

core-shell Ni@NiO en función del radio del núcleo y del espesor del recubrimiento.

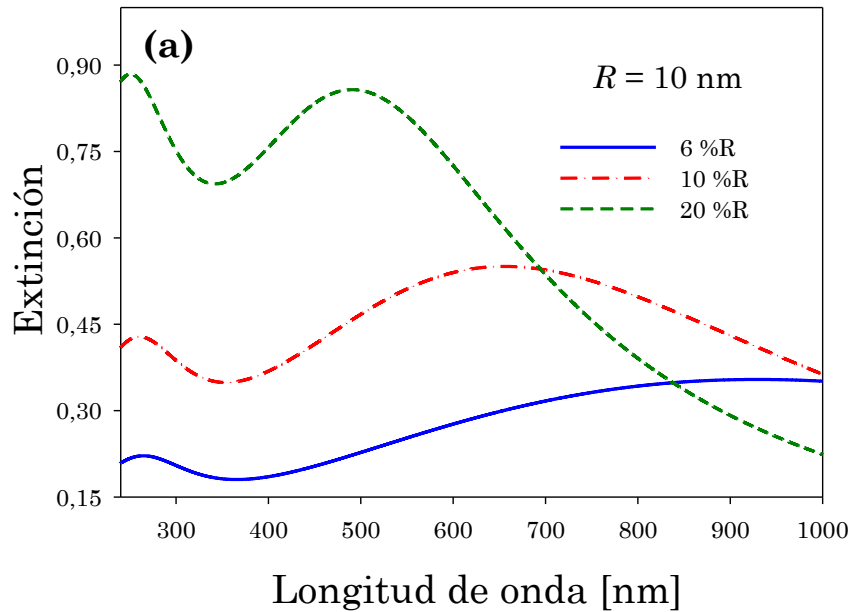


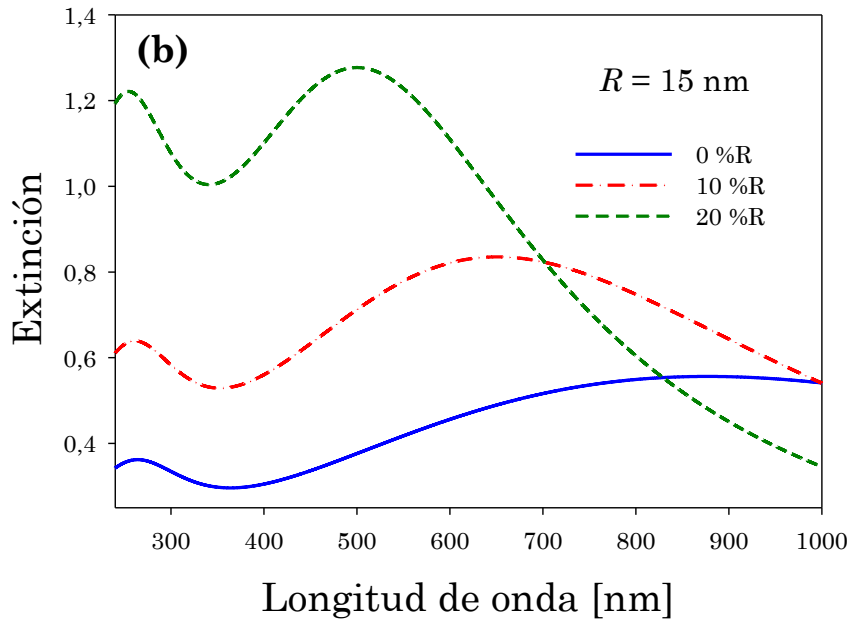
**Figura 2.13:** (a) Longitud de onda de la resonancia plasmónica y (b) pseudo-FWHM en función del radio del núcleo y del espesor del recubrimiento para NPs Ni@NiO en agua.

En estas Figuras se nota que la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo y que el pseudo-FWHM aumenta con el incremento del espesor de la capa de NiO.

Similarmente a lo realizado para el caso de la plata, en la Figura 2.14 se muestran espectros de extinción teóricos de NPs huecas de Ni con radio interno  $R = 10$  nm (panel (a)) y  $R = 15$  nm (panel (b)), con diferentes espesores de la capa metálica. Nuevamente, se observa que cuando el espesor del recubrimiento metálico (Ni) aumenta, la longitud de onda de la resonancia plasmónica se desplaza hacia el azul y el FWHM disminuye, al igual que para el caso de la plata (Figura 2.11).

De acuerdo a estos resultados es posible sintonizar el máximo de absorción, eligiendo adecuadamente el radio interno  $R$  y el espesor de shell de Ni.





**Figura 2.14:** Espectros de extinción teóricos de NPs huecas de Ni en agua, con radios de núcleo de: (a)  $R = 10$  nm y (b)  $R = 15$  nm para diferentes espesores del recubrimiento.

### 2.3.3. Espectros de extinción producidos por NPs con una distribución log-normal de tamaños

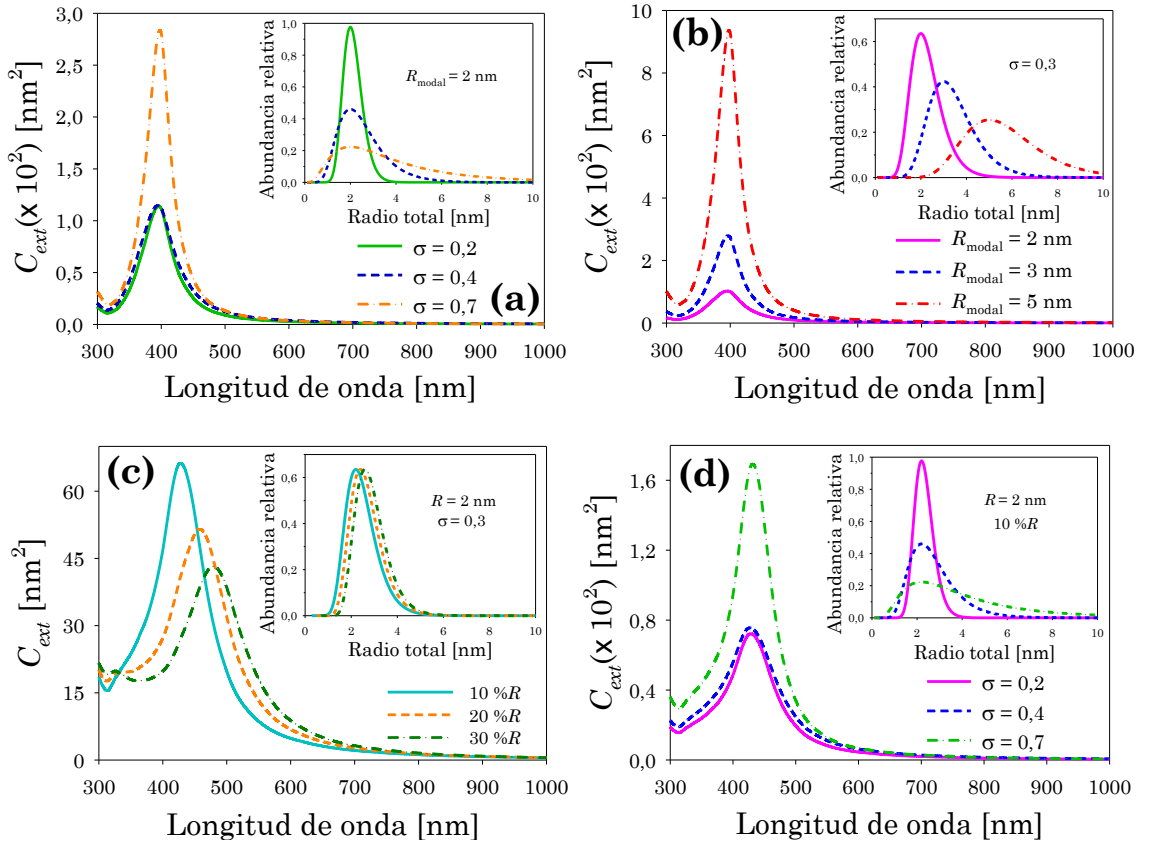
Es bien sabido que, a la hora de sintetizar NPs a través de cualquier método (físico o químico), generalmente éstas no presentan un único tamaño (monodispersión) dentro de la suspensión. Una distribución log-normal de tamaños es la que mejor responde a las características morfológicas de las NPs, cuando la síntesis de cada una de ellas es un evento independiente. Esta función distribución se describe mediante la siguiente expresión:

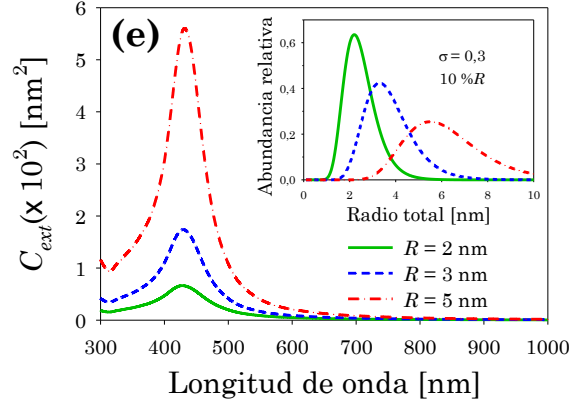
$$D_{LN}(R) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(R) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \text{Ec. 2.67}$$

donde  $\mu$  y  $\sigma$  son la media y la desviación estándar del logaritmo de la variable  $R$ . Es necesario entonces tener en cuenta este tipo de distribución

con el objetivo de ajustar los espectros de experimentales con mayor fidelidad.

En la Figura 2.15 se muestran la sección eficaz de extinción de conjuntos de NPs de Ag y Ag@Ag<sub>2</sub>O que presentan distribuciones log-normales de tamaños. En el panel (a) se exhibe  $C_{ext}$  calculada para NPs simples de Ag con un radio modal  $R_m = 2$  nm y diferentes valores de  $\sigma$ , mientras que en el panel (b) se presentan los cálculos de  $C_{ext}$  para un valor fijo de  $\sigma = 0,3$  y diferentes radios modales. Se observa que al incrementar el radio modal o  $\sigma$ , la extinción también lo hace. Este comportamiento es esperable ya que la sección eficaz depende del cuadrado de los radios (Ec. 2.26) y al aumentar  $\sigma$  se permite la contribución a la extinción de NPs con radios mayores.





**Figura 2.15:** Sección eficaz de extinción de NPs de Ag y Ag@Ag<sub>2</sub>O con diferentes distribuciones log-normales de tamaños. (a)  $C_{ext}$  de distribuciones log-normales de tamaños de NPs de Ag para diferentes valores de  $\sigma$  dejando del radio modal constante. (b)  $C_{ext}$  de distribuciones log-normales de tamaños de NPs de Ag para diferentes valores del radio modal con  $\sigma$  constante. Para las NPs Ag-Ag<sub>2</sub>O se calcula la  $C_{ext}$  para un radio modal y  $\sigma$  constantes, variando el tamaño del recubrimiento (% $R$ ) de óxido en las NPs, como se observa en el panel (c), y en el panel (d) se mantiene constante el radio modal y el espesor del recubrimiento de Ag<sub>2</sub>O, variando  $\sigma$ . Por último, se presenta el cálculo de la sección eficaz para  $\sigma$  y capa del óxido constantes haciendo variar el radio modal.

Para el caso de NPs Ag@Ag<sub>2</sub>O, en el panel (c) se estudia la  $C_{ext}$  manteniendo constante el  $R_m = 2$  nm y el  $\sigma = 0,3$  de las distribuciones log-normales de tamaños y variando el tamaño del recubrimiento de óxido alrededor de las NPs. Se observa que, como se discute anteriormente, al incrementar el tamaño de la capa de Ag<sub>2</sub>O, la resonancia plasmónica sufre un desplazamiento al rojo además de una disminución de intensidad dada por solapamiento de la superficie metálica de las NPs producido por el Ag<sub>2</sub>O. Para los paneles (d) y (e) donde se varían  $\sigma$  y el radio modal de las distribuciones log-normales de tamaños de NPs Ag@Ag<sub>2</sub>O, respectivamente, sucede lo mismo que lo que se expone para las NPs simples en los paneles (a) y (b), en este caso la resonancia plasmónica se desplaza al rojo por la presencia de óxido en las NPs.

Con las herramientas conceptuales y el análisis de los espectros teóricos desarrollado, se puede abordar el estudio de la respuesta óptica de

suspensiones coloidales de NPs metálicas y con él la caracterización de este tipo de sistemas a través de espectroscopía de extinción óptica (OES).





## Capítulo 3

# Síntesis de nanopartículas metálicas por ablación láser de femtosegundos

Los métodos de síntesis de NPs metálicas son entendidos mediante dos enfoques generales diferentes de acuerdo al proceso y al precursor inicial para la fabricación. Uno de ellos se explica como la formación de estructuras ordenadas de determinada simetría a través de procesos de auto-ensamblado mediante interacciones químicas, a partir de precursores simples como átomos y moléculas. En el otro enfoque, el precursor de la síntesis puede ser una pieza macroscópica de material que mediante algún procedimiento de ruptura o modificación de la configuración de la materia generados por un agente externo, genera las nanoestructuras. Estos diferentes procesos son conocidos como *bottom-up* y *top-down*, respectivamente.

Dentro del primer enfoque, se encuentran las técnicas basadas en química húmeda, donde las suspensiones son obtenidas a través de la reducción de sales metálicas seguida del ensamblado de las nanoestructuras promovido por algún agente reactivo. De la misma manera están los procedimientos por vía gaseosa a través de vapores metálicos supersaturados, los cuales se condensan en NPs al depositarse sobre la

superficie de determinado sustrato o codepositarse con vapores atómicos de otro material. Si bien estos métodos poseen la capacidad de producir NPs de tamaños menores a 10 nm con alto grado de monodispersión, a su vez dejan cantidades considerables de contaminantes sobre las suspensiones, generando inconvenientes para la purificación de las muestras. Particularmente en el caso de las técnicas por evaporación, el equipamiento es costoso y muy específico, haciendo difícil la reproducibilidad en distintos laboratorios.

En el procedimiento *top-down*, los métodos usados tradicionalmente son los litográficos, en los que se enfocan haces de electrones (*Electron Beam Lithography*, EBL) y de iones (*Focused Ion Beam*, FIB) para generar patrones de grabado sobre resinas, que posteriormente son tratadas termoquímicamente para remover material no alterado. De esta manera, las nanoestructuras deseadas son obtenidas del material que queda impreso en las resinas o del material desprendido. Si bien los haces de ambas técnicas pueden enfocarse en spots de 5 nm y tienen una resolución del orden de 20 nm, sólo pueden procesar áreas del orden de unos pocos micrómetros, además de necesitar una cuidada preparación y procesamiento de la muestra. En este enfoque también existen técnicas basadas en la pulverización de materiales sólidos, como la molienda mecánica, técnica en la que el material a pulverizar es introducido en un recipiente de una aleación altamente resistente, junto con esferas del mismo material aleado. El recipiente es movido mecánicamente de tal forma que las esferas trituran repetidamente el material hasta la pulverización. Esta técnica es fácilmente aplicable, sin embargo no se obtienen nanoestructuras de pocos nanómetros y la dispersión de tamaños y geometrías es alta.

Durante la última década se ha impulsado la investigación hacia una técnica física basada en la ablación láser de blancos sólidos en medios líquidos, como una nueva alternativa de fabricación de NPs metálicas [58–60]. Esta técnica de generación de NPs consiste en enfocar un láser

pulsado de alta potencia en un blanco *bulk* metálico sumergido en el solvente donde se desea generar la suspensión. La energía del pulso láser es absorbida por el blanco, produciendo una onda de choque que viaja en todas direcciones desde el punto de incidencia del láser, junto con una pluma de plasma que contiene el material ablacionado (proceso *top-down*). La expansión de la pluma en el líquido circundante produce una disminución de la temperatura del plasma que, junto con la burbuja de cavitación generada, actúan como reactor para la formación de NPs a través de la condensación de los átomos expulsados del *bulk* metálico [59, 61] (proceso *bottom-up*). En este sentido, la ablación láser resulta ser una técnica híbrida entre los procesos *top-down* y *bottom-up*. Las NPs generadas por este tipo de técnica resultan ser esféricas, pudiendo exhibir una estructura sin recubrimiento (simples) o con recubrimiento (core-shell) [62, 63].

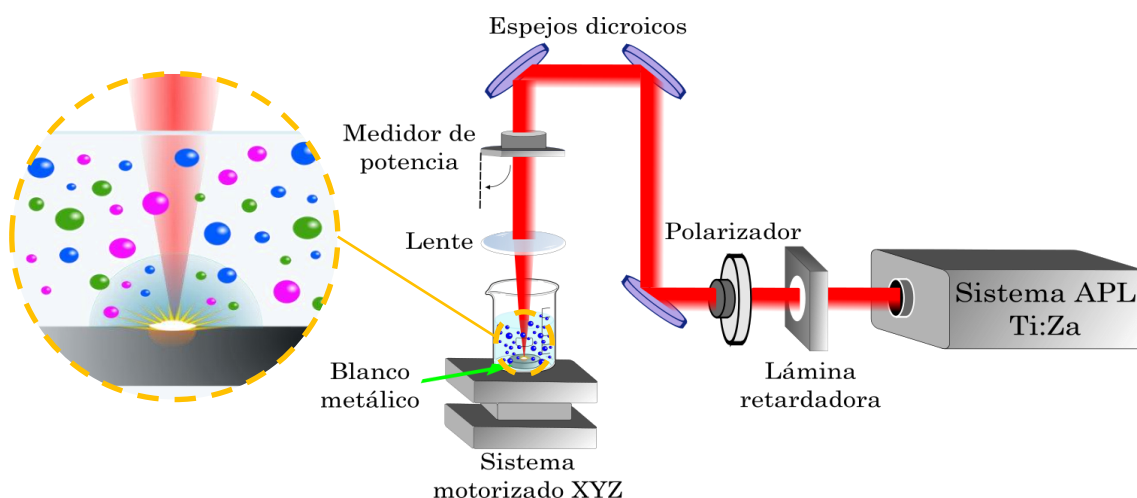
Diferentes mecanismos de formación durante la ablación láser, han sido estudiados dependiendo de los distintos regímenes temporales de los pulsos láser. Para el régimen de los nanosegundos, la energía del pulso láser se absorbe en la superficie del metal produciendo un estado de plasma debido a la ionización de las primeras capas atómicas. La absorción de esta energía produce oscilaciones en la red cristalina del metal, originando conducción de calor que conlleva a un aumento de la temperatura, que supera localmente la temperatura de fusión del metal, llegando a evaporarlo. Esta evaporación es la responsable de la expulsión de material fuera del *bulk*. Mafuné *et al.* [58, 151–154], se han dedicado a la fabricación de NPs de Ag y Au usando un láser de Nd:YAG con pulsos de 10 ns de ancho temporal, y al estudio de las características, la estabilidad y el control de tamaño de las suspensiones sintetizadas. De manera similar Dolgaev *et al.* [155], Kazakevich *et al.* [156] obtuvieron suspensiones coloidales de Ti, Si y Cu mediante ablación láser con pulsos en el rango de 10 ns y 20 ns. Estudios más recientes sobre el control de las características de las NPs sintetizadas por ablación láser en el régimen de los ns han sido desarrollados por Amendola *et al.* [59, 157].

Para el caso de los pulsos láser de femtosegundos (fs), las intensidades extremas involucradas en la interacción refuerzan procesos no lineales como la absorción de múltiples fotones, por lo que la transferencia de energía del pulso logra ionizar suficientemente rápido a los electrones ( $< 1$  picosegundo) impidiendo que se activen mecanismos térmicos de transferencia de energía a la red. Esta rápida ionización produce una explosión de carga, llamada explosión coulombiana, que finalmente genera suficiente repulsión electrostática entre los iones y la matriz del *bulk*, terminando en la expulsión de material por parte del blanco sólido metálico. Las NPs producidas en este régimen tienen la característica de poseer tamaños de pocos nanómetros además de presentar morfología esférica. Autores como Barcikowski *et al.* [158, 159] y Kabashin *et al.* [160] han trabajado en la generación de NPs metálicas por ablación láser en el régimen de los fs, con pulsos alrededor de los 100 fs.

En este Capítulo se exhibe el arreglo experimental utilizado para la síntesis por ablación láser de femtosegundo en solución (FLASiS), generando suspensiones coloidales de NPs de plata, níquel y hierro. Luego se caracterizan las suspensiones coloidales mediante espectroscopía de extinción óptica (OES) a través del análisis de los espectros de extinción experimentales adquiridos con un espectrofotómetro. Los resultados obtenidos se complementan por un lado, con análisis de microscopía óptica (MO), de fuerza atómica (AFM) y de transmisión electrónica de alta resolución (TEM), y por otro lado, mediante difracción de electrones (ED), dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), espectroscopía y micro-espectroscopía Raman y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

### 3. 1. Arreglo experimental de la síntesis mediante FLASiS

El esquema experimental implementado en este trabajo de Tesis para sintetizar las suspensiones coloidales de NPs mediante FLASiS se presenta en la Figura 3.1.

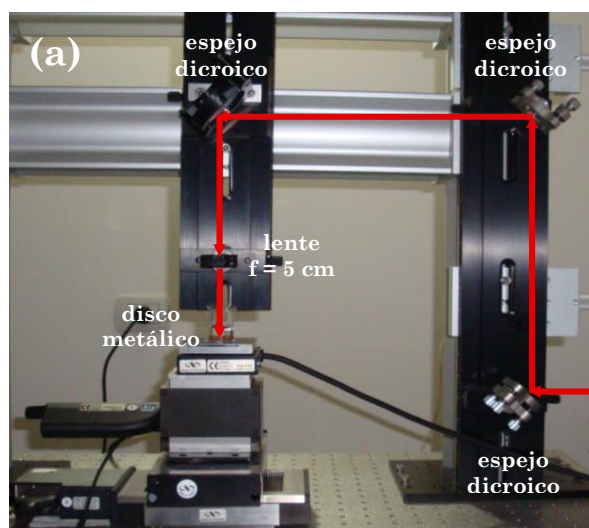


**Figura 3.1:** Arreglo experimental implementado para la síntesis de las suspensiones coloidales de NPs metálicas mediante FLASiS.

El sistema amplificador de pulsos de un láser de Ti:Za emite pulsos de 120 fs de ancho temporal centrado en 800 nm de longitud de onda, con una tasa de repetición variable de hasta 1 kHz, con una energía máxima de salida de 1 mJ por pulso. Para controlar la energía del haz se utiliza un sistema compuesto por un polarizador y una lámina retardadora de media longitud de onda (Figura 3.2 (a), panel derecho). El haz es guiado mediante un arreglo de espejos dicróicos hasta una lente de distancia focal 5 cm con la que se hace foco sobre la superficie de un blanco metálico (Figura 3.2 (a), panel izquierdo). El blanco sólido de alta pureza (> 99% en todos los casos) es del metal del cual se quiere generar la suspensión coloidal. Esta pieza de

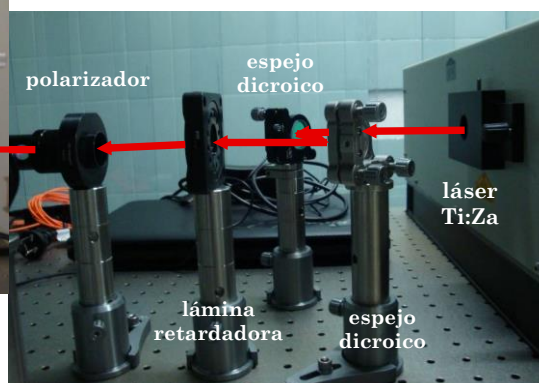
metal, sumergida en un recipiente con el solvente en la que se dispersan las NPs, es movida mediante un sistema de maquinado motorizado X-Y-Z con el cual se asegura que el haz del láser impacte cada cierto tiempo en una zona fresca del blanco. En el panel (b) de la Figura 3.2 se muestra una fotografía del trazado lineal continuo grabado sobre el blanco metálico (níquel) después de la síntesis por FLASiS, observándose cómo el haz del láser ablaciona diferentes puntos de la pieza metálica. Mediante el posicionamiento del sistema de maquinado sobre el eje Z, se puede buscar el punto focal de la lente de tal forma que el haz del láser quede enfocado sobre la superficie del blanco metálico con el menor error posible. La resolución espacial del sistema motorizado es de  $0,5\ \mu\text{m}$ .

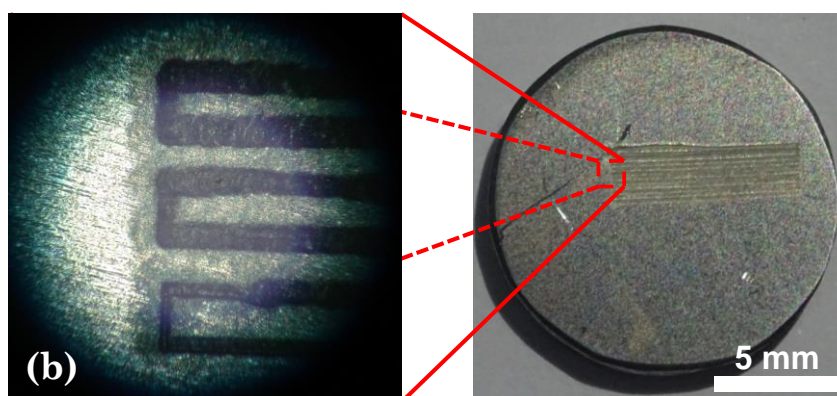
El proceso de cada síntesis dura entre 9 y 30 min (dependiendo de la concentración deseada), generando suspensiones coloidales con diferentes tonalidades de acuerdo al tipo y a la cantidad de metal ablacionado, además del solvente de la solución.



Estación de micromaquinado

Láser de Ti:Za y el arreglo óptico para el control de la energía





**Figura 3.2:** Fotografías del montaje experimental en la implementación de la técnica FLASiS para la síntesis de NPs metálicas. (a) En el panel derecho se observa la salida del sistema amplificador del Titanio:Zafiro, los espejos dicróicos, la lámina retardadora y el polarizador. En el panel izquierdo se presenta el arreglo de 3 espejos dicróicos, la lente de enfoque, el disco metálico sumergido en el solvente en un frasco de precipitado de vidrio y la plataforma con los desplazadores X-Y-Z. (b) Trazado lineal continuo grabado sobre el blanco sólido de níquel después de la síntesis.

En la Figura 3.3 se presentan fotografías de suspensiones coloidales de NPs de Ag en agua y de Ni en agua y en n-heptano, respectivamente. Se puede observar cómo cambian las tonalidades de las diferentes suspensiones cuando varía la energía por pulso usada durante la síntesis.



**Figura 3.3:** Suspensiones coloidales de NPs de Ag en agua (dos de la izquierda), Ni en agua (dos del centro) y Ni en n-heptano (dos de la derecha) sintetizadas mediante FLASiS con diferentes energías.

Para caracterizar el tamaño, la estructura y la configuración de las suspensiones coloidales mediante la técnica OES, se realizan medidas de extinción óptica en el rango del espectro visible extendido de 200 nm a 1100 nm utilizando un espectrofotómetro comercial de doble haz de marca Shimadzu.

## **3. 2. Técnicas de caracterización**

Los métodos tradicionales para la determinación de tamaños de NPs se basan en microscopía electrónica o de sondeo. Estas técnicas poseen al menos dos debilidades notorias para esta tarea: primero, necesitan procedimientos de preparación de las muestras que pueden llegar a ser complicados además de que pueden modificar las características de la muestra inicial. Segundo, poseen una baja estadística, ya que se necesitan múltiples medidas para alcanzar espacios de muestreo de varios cientos de NPs. Una solución para los tratamientos complejos de preparación de las muestras sería usar microscopía óptica, sin embargo debido a las restricciones por difracción esta técnica es limitada para tamaños pequeños.

### **3. 2. 1. Espectroscopía de extinción óptica**

Las dificultades mencionadas pueden ser superadas mediante la técnica de espectroscopía de extinción óptica. Esta técnica se basa en determinación indirecta de la distribución de tamaños y estructura que presentan las NPs presentes en una suspensión coloidal. La muestra no necesita ningún procedimiento de preparación rigurosa, puesto que OES parte de la medida del espectro de extinción experimental que se puede medir *in situ* sobre la suspensión coloidal mediante un espectrofotómetro comercial. Respecto a la estadística, en el Capítulo 4 se prueba que con esta



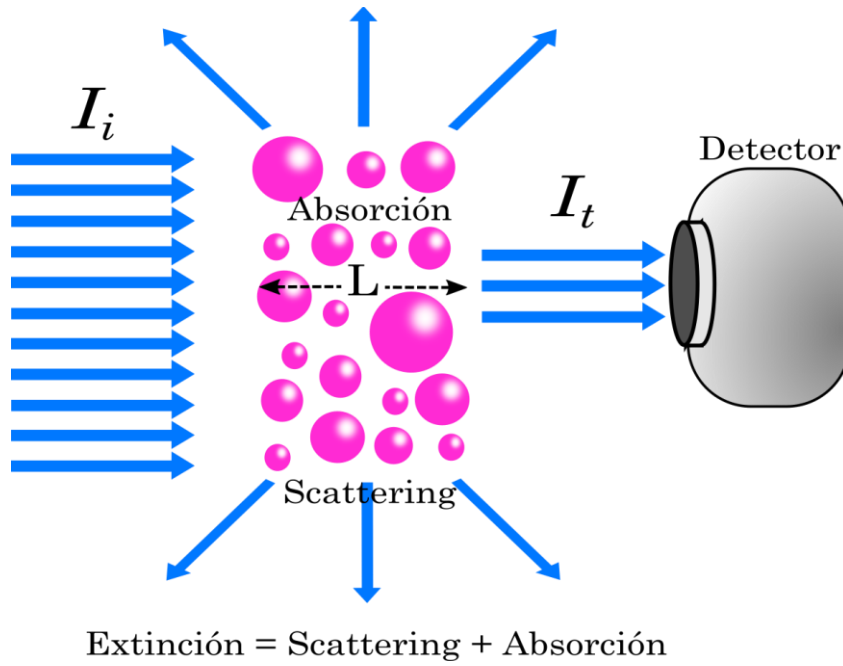
técnica se pueden sensor más de  $10^{11}$  NPs por medida, lo que asegura un muestreo de varios órdenes de magnitud mayor al provisto por las técnicas microscópicas.

Los espectros de extinción son ajustados mediante cálculos computacionales de la sección eficaz de extinción de distribuciones de NPs que presentan diferentes estructuras, usando las expresiones mostradas en la Sección 2. 1. Para estos cálculos teóricos se necesita la expresión del índice de refracción del solvente en función de la longitud de onda, el del óxido para considerar su presencia en las NPs y lo más importante, el de la función dieléctrica del metal corregida por tamaño.

Un espectrofotómetro mide la extinción de luz, que es la fracción de la luz removida por la muestra respecto a un haz incidente. Operativamente, la extinción puede ser derivada de la relación dada por la ley de Lambert-Beer:

$$I_t = I_i \exp\{-A_{ext} \cdot L\} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde  $I_i$  y  $I_t$  son las intensidades incidente y transmitida, respectivamente.  $A_{ext}$  es el coeficiente de atenuación o extinción y  $L$  es la longitud del camino óptico del haz mientras atraviesa la muestra dentro de la celda. En la Figura 3.4 se muestran esquemáticamente los procesos de extinción, scattering y absorción que ocurren en una solución coloidal cuando es iluminada por una onda de luz. Las intensidades incidente y transmitida son medidas usualmente por un espectrofotómetro comercial.



**Figura 3.4:** Esquema de los procesos de extinción, scattering y absorción.

Cuando la dilución de la muestra es tal que la distancia promedio entre partículas en el medio es lo suficientemente grande como para que se pueda considerar el scattering incoherente [70], es posible relacionar el coeficiente de atenuación de una muestra de  $N$  partículas por unidad de volumen, con la sección eficaz de partícula aislada  $C_{ext}$  mediante:

$$A_{ext} = N C_{ext} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Por esta razón, el espectro de extinción medido de una suspensión coloidal de NPs, resulta ser proporcional a la sección eficaz de extinción para una sola partícula calculada mediante la teoría de Mie (Ec. 2.21) para un dado índice de refracción del medio. El radio de la NP es utilizado como parámetro de ajuste. Las características espectrales de esta medida contienen información de la composición química de la muestra como así también de la distribución de tamaños de las NPs.

La técnica OES puede usarse fácilmente para caracterizar diferentes tamaños y tipos de partículas, como por ej. partículas dieléctricas del orden de unos pocos micrones o submicrométricas [161, 162], o metálicas en escala nanométrica con interesantes resultados reportados en la última década [64–68].

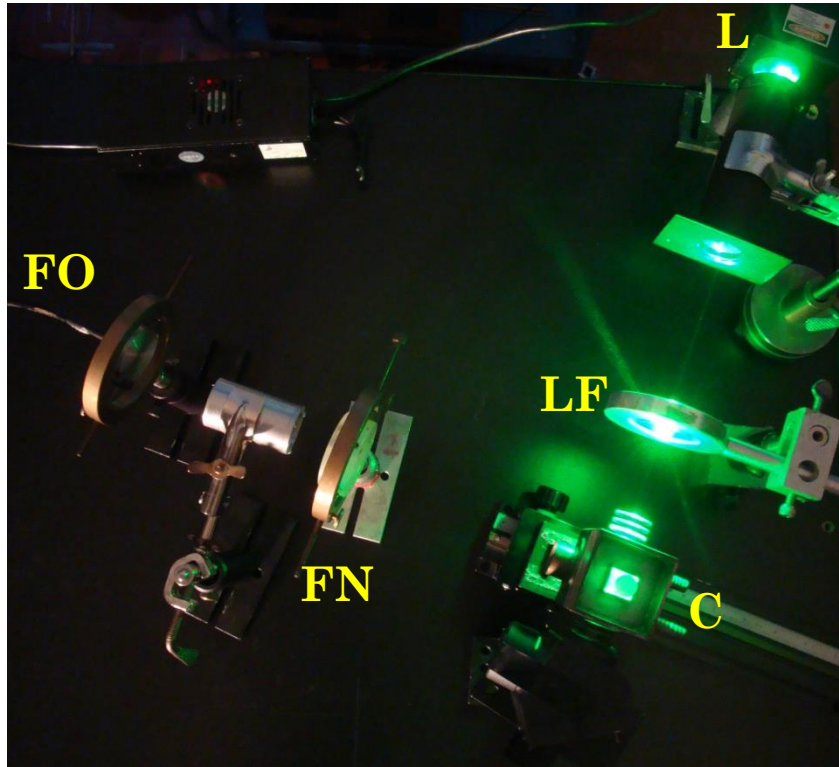
### **3. 2. 2. Técnicas complementarias de análisis**

Se llevaron a cabo diferentes experimentos de medidas adicionales con técnicas independientes con motivo de complementar las determinaciones obtenidas mediante OES. A continuación se mencionan dichas técnicas de caracterización.

#### **3. 2. 2. 1. Espectroscopía y micro-espectroscopía Raman**

El análisis Raman se realizó en las suspensiones coloidales y también en pequeñas regiones de la muestra seca, para la determinación de la composición de las NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas.

Los espectros Raman en suspensión coloidal, se llevaron a cabo con un montaje artesanal que consistía en un láser Nd:YAG de 532 nm enfocado sobre la celda que contiene el coloide sintetizado por FLASiS. La luz dispersada perpendicularmente a la dirección de incidencia del láser, es colectada por una lente que la enfoca en una fibra óptica conectada a la ranura de entrada de un espectrógrafo CVI de longitud focal de 0,5 m después de pasar a través de un filtro notch (rechazo de banda). Este último utiliza una cámara ICCD PI-MAX enfriada en el puerto de salida para la detección espectral. En la Figura 3.5 se exhibe una fotografía del arreglo experimental utilizado para la adquisición de las señales Raman.



**Figura 3.5:** Montaje experimental usado para el registro de los espectros Raman directamente sobre la suspensión coloidal. L: láser Nd:YAG, LF: lente de enfoque, C: celda que contiene el coloide, FN: filtro notch, FO: fibra óptica colectora. El espectrógrafo usado no se muestra en la fotografía.

Para obtener los corrimientos Raman ( $\Delta\nu$ ) se utiliza la siguiente expresión:

$$\Delta\nu = 10^7 \left[ \frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda_R} \right] \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde  $\lambda_o$  es la longitud de onda del láser,  $\lambda_R$  corresponde a las longitudes de onda de las transiciones resonantes (ambas en nm) y el  $10^7$  es un factor de escala para obtener el corrimiento en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.6:** Fotografía del microscopio confocal Horiba-Jobin XPlora Plus utilizado para las medidas de micro-espectroscopía Raman.

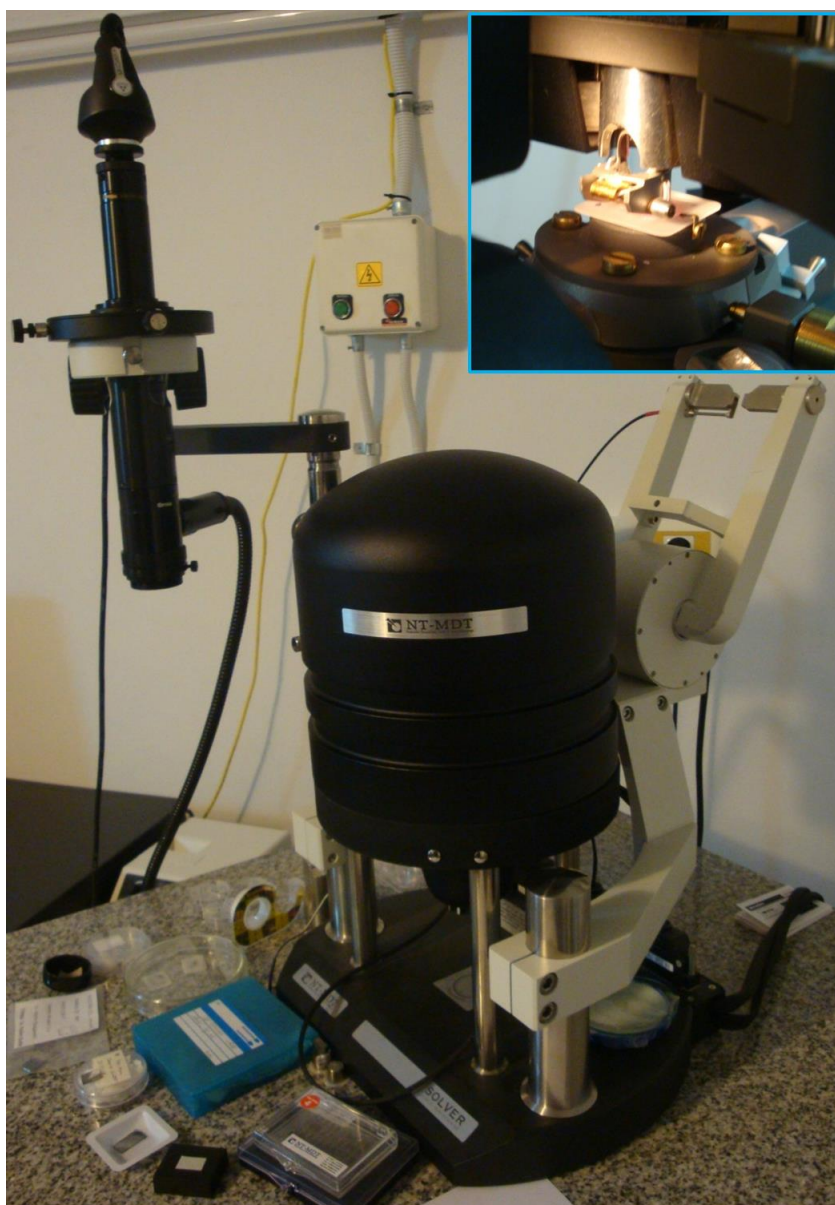
Las señales micro-Raman fueron registradas usando un microscopio de escaneo confocal Horiba-Jobin XPlora Plus (Figura 3.6). Para estas mediciones, se colocó una gota de la suspensión coloidal de NPs previamente sonicada sobre un portaobjetos de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. Se utilizó un láser de 785 nm para evitar procesos de fluorescencia en las muestras, y la potencia inicial de 4 mW se usó en el

intervalo del 1% al 10% para evitar daños en la muestra. El diámetro del spot del láser es de alrededor de 2  $\mu\text{m}$ .

### **3. 2. 2. 2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

Las imágenes de AFM se obtuvieron en aire, a temperatura ambiente, utilizando el modo de semicontacto estándar de un microscopio NT-MDT Solver Pro (Figura 3.7), equipado con una sonda de silicio APPNANO-ACTA adecuada para imágenes de alta resolución. La sonda consiste en un cantilever de forma rectangular recubierto con Al sobre su lado reflectante y una constante de elástica nominal en el rango de 37 N/m - 58 N/m. El cantilever sostiene una punta de nitruro de silicio piramidal con radios de curvatura entre 2 nm y 6 nm, según el tipo de muestra. Se usaron frecuencias resonantes de 280 a 300 kHz para los diferentes coloides.

Si bien la microscopía AFM proporciona un perfil de superficie tridimensional, las dimensiones laterales se distorsionan por efectos de convolución de la punta y la muestra. Sin embargo, se obtiene una alta precisión en la medida de altura de la muestra, ya que sobre el eje *Z* el muestreo de escaneo es de 0,012 nm, proporcionando una buena determinación del diámetro de las NPs observadas. Para estas mediciones, las suspensiones coloidales son previamente sonicadas y diluidas en porcentajes volumétricos 1:100, depositándose luego una gota de 5  $\mu\text{l}$  de la suspensión diluida sobre un substrato de mica moscovita fresca de grado V-1 (SPI Supplies). La gota se dejó secar durante 12 h a temperatura ambiente. El análisis topográfico de la lámina de mica indica una rugosidad promedio de 0,0612 nm, lo que asegura una muy buena relación señal/ruido.



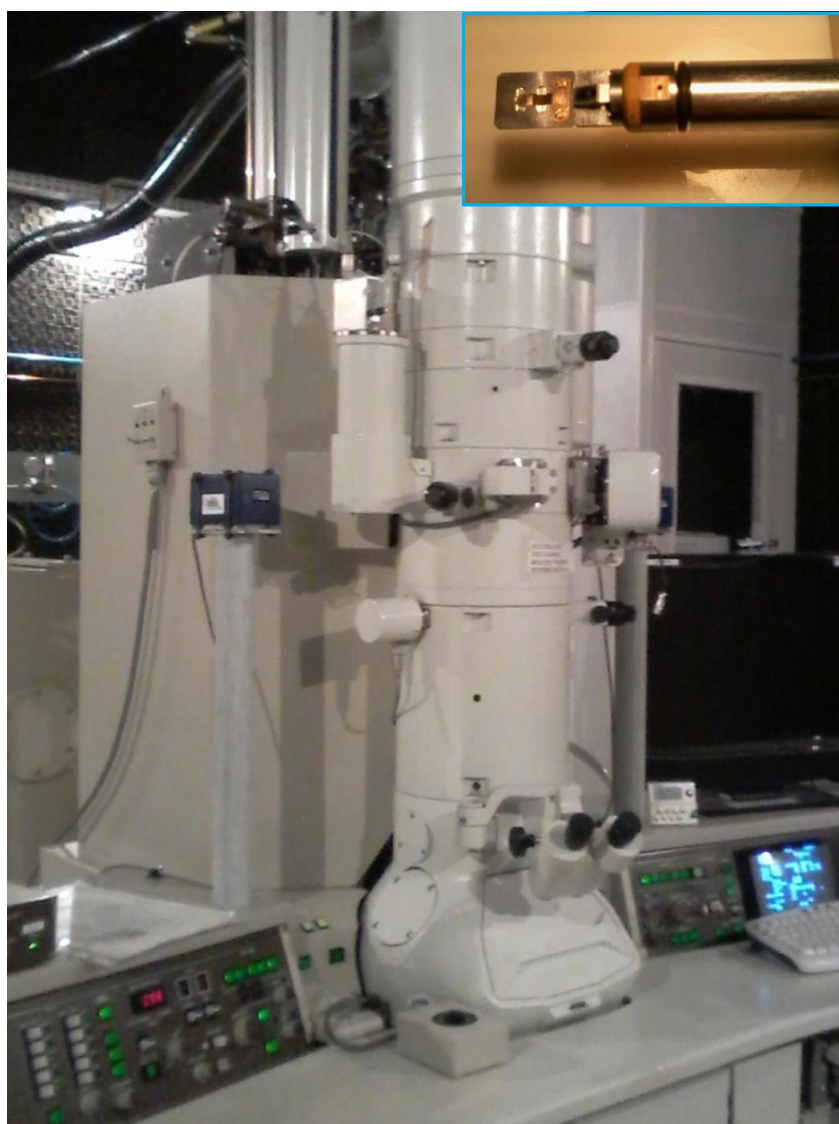
**Figura 3.7:** Fotografía del microscopio NT-MDT Solver Pro utilizado para adquirir las imágenes AFM. En el recuadro se observa el portamuestra donde se coloca la mica para el escaneo de la suspensión.

### 3. 2. 2. 3. Microscopía de transmisión electrónica (TEM) y difracción de electrones (ED)

Las imágenes TEM y el análisis de difracción de electrones de las suspensiones coloidales preparadas se obtuvieron utilizando un microscopio TEM-MS JEOL 2100 (Figura 3.8) con un voltaje de aceleración 200 kV.



Los coloides son sonicados durante 15 min y luego diluidos en porcentajes volumétricos de 1:100 para depositar luego una micro-gota sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono (ver recuadro de la Figura 3.8). Una vez secada la gota a temperatura ambiente, se realiza un procedimiento de limpieza con plasma para eliminar la presencia de posibles residuos orgánicos. Las imágenes se capturan mediante un TV Gatan ES500W y una cámara CCD TVips-16MP.



**Figura 3.8:** Fotografía del microscopio TEM-MS JEOL 2100 usado para adquirir las imágenes TEM. En el recuadro se presenta la preparación de la muestra.



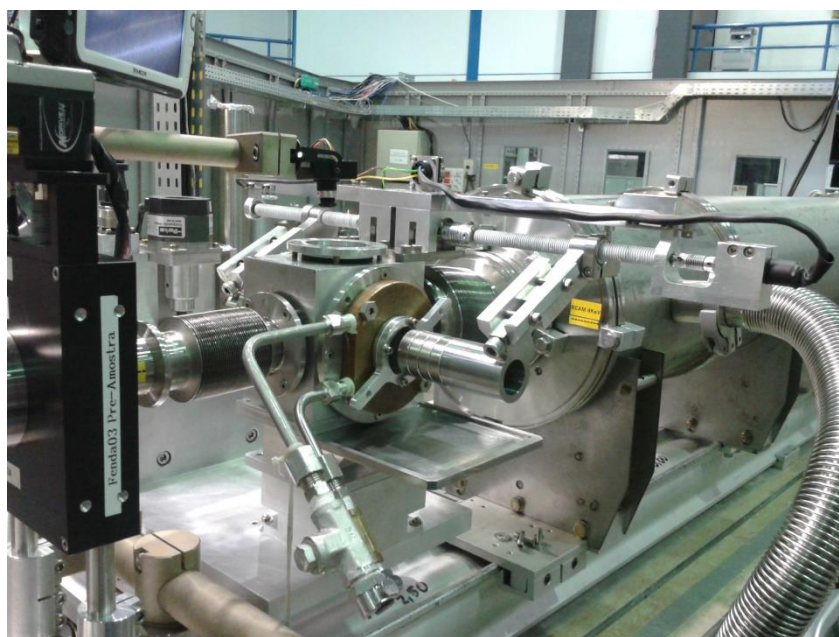
### 3. 2. 2. 4. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Los datos de SAXS se recolectaron en la línea de haz D01B-SAXS2 utilizando un detector CCD Mar 165 a una longitud de onda de  $\lambda = 1,822 \text{ \AA}$  ( $\varepsilon = 6,804 \text{ keV}$ ) después de pasar por un monocromador de Si (111) (Figura 3.9). Para realizar estas medidas, se sonicaron las suspensiones coloidales e inyectaron entre dos discos de mica rubí ( $25 \text{ \mu m}$  de espesor cada uno) del soporte de la muestra líquida. El rango del vector de transferencia de cantidad de movimiento  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  (siendo  $2\theta$  el ángulo de dispersión), varió de  $0,06$  a  $3 \text{ nm}^{-1}$ , y las medidas se registran utilizando distancias de la muestra al detector de  $975 \text{ mm}$  y  $1977 \text{ mm}$ . Los diferentes solventes se usan como estándar secundario para expresar la intensidad de dispersión en escala absoluta como la sección transversal diferencial  $\partial\Sigma/\partial\Omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) y así combinar los datos de las dos mediciones. Antes del ajuste, los datos experimentales se corrigieron para la absorción, el *background* y la dispersión de la fluctuación de la densidad del solvente.

Para obtener la información morfológica y de tamaño a partir de la curva de dispersión SAXS, se consideró un modelo basado en la dispersión de partículas esféricas polidispersas en tamaño expresado como:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = N \int_0^\infty \left[ 3\Delta\eta V \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^3 g(r) dR \quad \text{Ec. 3.4}$$

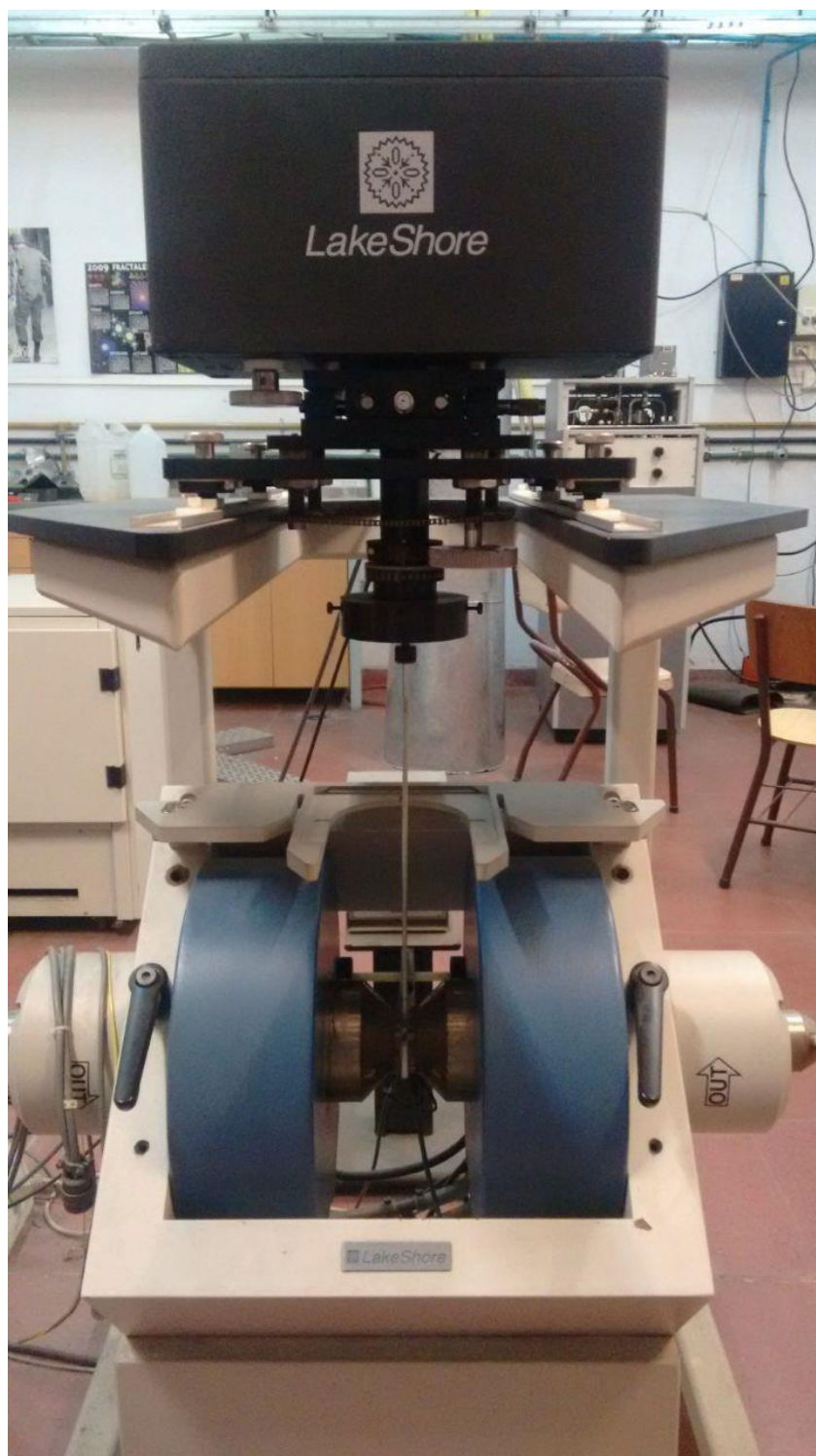
donde  $N$  es la densidad numérica de partículas,  $\Delta\eta$  es la densidad de la longitud de dispersión entre la partícula y el solvente,  $V$  es el volumen de la partícula de radio  $R$ , y  $g(r)$  es la distribución log-normal de tamaños, que al tomarlos como parámetros de ajuste, se puede determinar el valor del radio medio  $R$  de las NPs.



**Figura 3.9:** Fotografía de la línea de haz D01B-SAXS2 empleada para la adquisición de las medidas de SAXS.

### 3. 2. 2. 5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

La respuesta magnética de las suspensiones coloidales con NPs magnéticas sintetizadas mediante FLASiS, fue medida usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Esta técnica mide la magnetización ( $M$ ) sobre la muestra en función del campo magnético aplicado a temperatura ambiente. Se utilizó un magnetómetro VSM LakeShore 7404 (Figura 3.10) operado con un campo aplicado máximo  $\mu_0 H_{max} = 1,9 \text{ T}$  (equivalente a  $H_{max} = 19 \text{ kOe}$ ). Para estas medidas, se sellan 50  $\mu\text{l}$  en un tubo termorretráctil para evitar la evaporación de la muestra y posibles derrames. Los datos se normalizan a la concentración de masa del material ablacionado.



**Figura 3.10:** Fotografía del magnétometro VSM LakeShore 7404 usado para obtención de las medidas de la respuesta magnética de los coloides.

### 3. 2. 2. 6. Espectroscopía de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia fueron medidos *in situ* mediante un espectrofluorímetro de fluorescencia Shimadzu RF-5301PC en las suspensiones coloidales de NPs metálicas sintetizadas por FLASiS. Estos espectros de fluorescencia se utilizan para la detección y análisis de estructuras de pocos átomos en los coloides sintetizados.

## Capítulo 4

# Caracterización de suspensiones coloidales de NPs metálicas no magnéticas

El interés en la síntesis de nanomateriales metálicos ha tenido un crecimiento significativo en los últimos años, debido a sus peculiares propiedades físicas y químicas que abarcan una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la tecnología [1, 163–167]. En particular, las NPs de Ag tienen un atractivo interés científico por sus amplias perspectivas en biosensores [16, 17], producción de alimentos [18, 19], purificación del agua [168], agentes antimicrobianos y antivirales [11–15, 169–171], entre otras. Recientemente se ha reportado sobre el uso exitoso de NPs de Ag de 10 nm como aditivos en pinturas a base de agua para la actividad antifúngica, ya que el crecimiento del moho en espacios interiores contribuyen al deterioro de la salud humana [172].

En estas áreas de investigación y desarrollo, la capacidad de controlar el tamaño, la forma, la funcionalización y la estabilidad de las NPs de Ag es esencial para ampliar su posible aplicabilidad. Para este objetivo, los métodos típicos se basan en la reducción química de sales de plata en solución, comúnmente utilizada para proporcionar un buen control del tamaño. Sin embargo, este enfoque deja residuos químicos en la suspensión

coloidal final, que puede ser tóxica para ciertas aplicaciones, añadiendo una dificultad adicional en la purificación de la muestra.

FLASiS se ha convertido en un método alternativo que evita la aparición de compuestos indeseables en la suspensión final, y al mismo tiempo logra generar NPs de geometría esférica [58, 80, 173, 174].

En este Capítulo se caracterizan experimental y teóricamente las suspensiones coloidales de NPs de Ag generadas mediante FLASiS utilizando dos energías por pulso y diferentes concentraciones de citrato trisódico (TSC) y almidón soluble (st). La distribución del tamaño, la estructura y las características espectrales de las NPs de Ag obtenidas, se analizaron a través del ajuste teórico de los espectros experimentales obtenidos por OES mediante teoría de Mie. La forma de las NPs se analizó con microscopía AFM, mientras que la estructura y la morfología mediante microscopía TEM. La composición y las posibles interacciones de NPs con moléculas estabilizadoras adyacentes se estudiaron a través de espectroscopía Raman. Además, se analizó la influencia de la concentración de TSC y st en las características plasmónicas, y la distribución de tamaño de las NPs de Ag sintetizadas por FLASiS.

Para el caso de las NPs de Ag sintetizadas en soluciones acuosas de TSC, las propiedades de estabilidad de los coloides generados se analizaron a lo largo de un año después de la fabricación de la muestra, mientras que las muestras generadas en st fueron analizadas hasta ocho semanas después de la síntesis, registrando la evolución de los espectros de extinción experimental junto con mediciones del potencial zeta. Los resultados de estabilidad a largo plazo se comparan con los de la síntesis por vía química, que utilizan TSC y st como estabilizadores.

## 4.1. Distancia media entre partículas en una suspensión coloidal

La respuesta óptica de una onda electromagnética que interactúa con una NP esférica puede ser estudiada mediante la teoría de Mie [70], como se ha analizado anteriormente. Sin embargo, para su correcta implementación en sistemas coloidales nanoestructurados, se requiere que el campo de scattering de cada NP no interactúe con las demás. Por lo tanto, como la distancia de interacción entre las NPs es de pocos nanómetros [175], se encuentra que si esta distancia es bastante mayor a este orden, las condiciones de no interacción de los campos de scattering con las NPs quedan satisfechas. Esta condición, se puede analizar a partir de la concentración de NPs por unidad de volumen  $N$  (densidad numérica) de la suspensión coloidal, que permite determinar cuántas partículas están presentes en un cubo de lado  $b$ . Entonces, si se escoge apropiadamente la longitud del cubo respecto a las unidades de  $N$ , se tiene que en uno de los lados del cubo hay  $\xi = \sqrt[3]{N}$  partículas. De esta manera, considerando que las unidades típicas de  $N$  son  $[\text{cm}^{-3}]$ , en un cubo de  $b = 1 \text{ cm}$  caben  $|N|$  partículas y en uno de sus lados entran alineadas  $\xi = \sqrt[3]{N}$  partículas.

La distancia entre los centros de un par de partículas adyacentes está dada por:

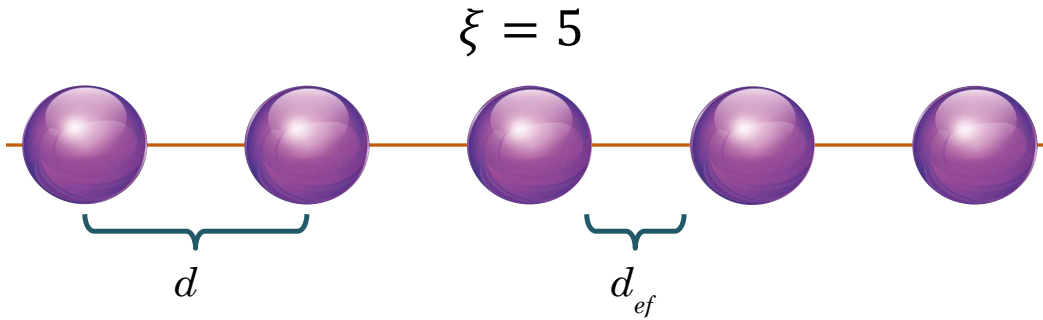
$$d = \frac{1}{\xi - 1} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Mientras que la distancia efectiva  $d_{ef}$ , definida como la distancia entre borde y borde de dos partículas vecinas, se expresa como:

$$d_{ef} = d - 2\bar{R} \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde  $\bar{R}$  es el radio medio de las partículas.

En la Figura 4.1 se muestra un arreglo de  $\xi = 5$  partículas dispuestas linealmente, para visualizar con más detalle las expresiones mostradas en las Ec. 4.1 y Ec. 4.2.



**Figura 4.1:** Diagrama esquemático de un arreglo lineal de partículas.  $d$  es la distancia entre los centros de las partículas y  $d_{ef}$  es la distancia efectiva, definida como la distancia entre borde y borde de dos partículas vecinas.

Como es sabido, el campo evanescente producido por una NP abarca alrededor de un radio de la misma [175]. Este valor indica la distancia límite para la cual se considera una interacción baja, con el campo de scattering producido por la partícula vecina. Por lo tanto, las NPs que se encuentren a menos de esta distancia, interactúan con el campo producido por sus vecinas causando que las condiciones de la teoría de Mie no se satisfagan. Así, se define la distancia umbral  $d_{umbral} = 2\bar{R}$ , como la distancia a la que las NPs deberían estar para que sus campos de scattering no interactúen con las demás. Con esta definición de la distancia umbral, se tiene la certeza de que no hay interacción entre ellas. Entonces, la distancia efectiva entre las partículas tiene que ser mayor que la distancia umbral,

$$d_{ef} > d_{umbral} \quad \text{Ec. 4.3}$$



De esta condición se obtiene el tamaño límite de cada NP en función de la densidad numérica, para el cual la teoría de Mie funciona,

$$d - 2\bar{R} > 2\bar{R}$$

$$\frac{1}{\sqrt[3]{N} - 1} - 2\bar{R} > 2\bar{R} \quad \text{Ec. 4.4}$$

$$\bar{R} < \frac{1}{4(\sqrt[3]{N} - 1)}$$

Este resultado indica que, para una densidad numérica típica de NPs como  $N \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , el radio máximo de éstas es  $\bar{R}_{\text{máx}} = 538 \text{ nm}$ . Este análisis revela que, en una primera aproximación, las NPs presentes en la suspensión coloidal deben tener tamaños menores a 500 nm, para satisfacer las condiciones de la teoría de Mie.

## 4. 2. Medida de la concentración de NPs presentes en una suspensión coloidal

En el Capítulo 2, se mostró que a partir del análisis espectral de una suspensión coloidal, se puede determinar la distribución de tamaños y estructuras que presentan las NPs en el coloide. Además, gracias a la versatilidad de la técnica OES, es posible determinar la concentración de NPs presentes en una suspensión coloidal. De esta manera, como se verá a continuación, se puede hallar la concentración específica de NPs que tengan un tamaño y/o una estructura determinada.

Conociendo que la extinción se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\text{Ext} = NC_{\text{ext}}L \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde  $N$  es la densidad numérica de partículas,  $L$  es la distancia que atraviesa el haz de luz en la muestra y  $C_{\text{ext}}$  es la sección eficaz de extinción. Ésta se relaciona con la eficiencia de extinción ( $Q_{\text{ext}}$ ) a través de la expresión mostrada en la Sección 2. 1.:

$$C_{\text{ext}} = \pi R^2 Q_{\text{ext}} \quad \text{Ec. 4.6}$$

La densidad numérica de NPs por unidad de volumen se puede determinar a partir de la medida de un espectro de extinción experimental (Ec. 4.5) y del cálculo de la sección eficaz de extinción (Ec. 4.6).

En una suspensión coloidal están presentes NPs con diferentes características tales como el tamaño y la especie. Por lo tanto, se considera la ley de Lambert Beer (Sección 3. 2.) generalizada para tener en cuenta esta diversidad de NPs en la muestra:

$$\text{Ext} = \sum_i N_i C_{\text{ext}}^i L \quad \text{Ec. 4.7}$$

donde el contador  $i$  indica el  $i$ -ésimo tipo de NP considerando tamaños y especies diferentes.

Para una mejor comparación de los espectros de extinción experimentales con aquellos calculados teóricamente, se realiza una normalización de los mismos a una longitud de onda específica.

Si se define  $\alpha$  como el factor de normalización del espectro de extinción experimental, se tiene que:

$$\frac{\text{Ext}}{\alpha} = E_{\text{nor}} \quad \text{Ec. 4.8}$$

donde  $E_{nor}$  es el espectro normalizado. En el ajuste teórico del espectro de extinción experimental,  $E_{nor}$  es comparado con los espectros de extinción calculados mediante teoría de Mie. Dicha comparación se realiza normalizando de la misma manera el espectro de extinción teórico mediante un factor de normalización  $\beta$ , cuya determinación es análoga a la del factor de normalización  $\alpha$  dando:

$$E_{nor} = \frac{\sum_i \Omega_i C_{ext}^i}{\beta} \quad \text{Ec. 4.9}$$

donde los coeficientes  $\Omega_i$  son las abundancias de cada tipo de partícula (diferenciándolas por su tamaño y especie), y tienen unidades de  $m^{-2}$ .

Utilizando las Ec. 4.9 y Ec. 4.8 se obtiene la siguiente expresión:

$$Ext = \frac{\alpha \sum_i \Omega_i C_{ext}^i}{\beta} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Reemplazando esta expresión en la Ec. 4.7 se tiene:

$$\frac{\alpha \sum_i \Omega_i C_{ext}^i}{\beta} = \sum_i N_i C_{ext}^i L$$

$$\frac{\alpha}{\beta} \Omega_i C_{ext}^i = N_i C_{ext}^i L \quad \text{Ec. 4.11}$$

$$N_i = \frac{\alpha}{\beta L} \Omega_i$$

El resultado de esta última expresión indica que, a partir de los factores de normalización  $\alpha$  y  $\beta$  de los espectros experimental y teórico, respectivamente; junto con las abundancias de cada tipo de partícula ( $\Omega_i$ ), se puede medir su densidad numérica específica.

### **4. 3. Caracterización de suspensiones coloidales de NPs de plata**

El control de las propiedades del material en la escala nanométrica se basa en la capacidad de manipular el tamaño para extender las aplicaciones en diferentes áreas de investigación [1]. Las NPs de plata tienen aplicaciones muy interesantes en las ciencias biomédicas, así como en la tecnología debido a sus propiedades físicas, químicas y biológicas específicas. Particularmente, las NPs de Ag de estructura core-shell resultan atractivas por su capacidad para mejorar las propiedades de conductividad térmica y eléctrica en adhesivos conductores anisotrópicos al ser incorporados en forma de monocapas [176] o de nanorecubrimientos de óxido de plata y núcleo de plata en nanocompuestos de silicona [177]. Por lo tanto, es importante la caracterización de las suspensiones coloidales para poder aplicarlas en las diferentes áreas mencionadas.

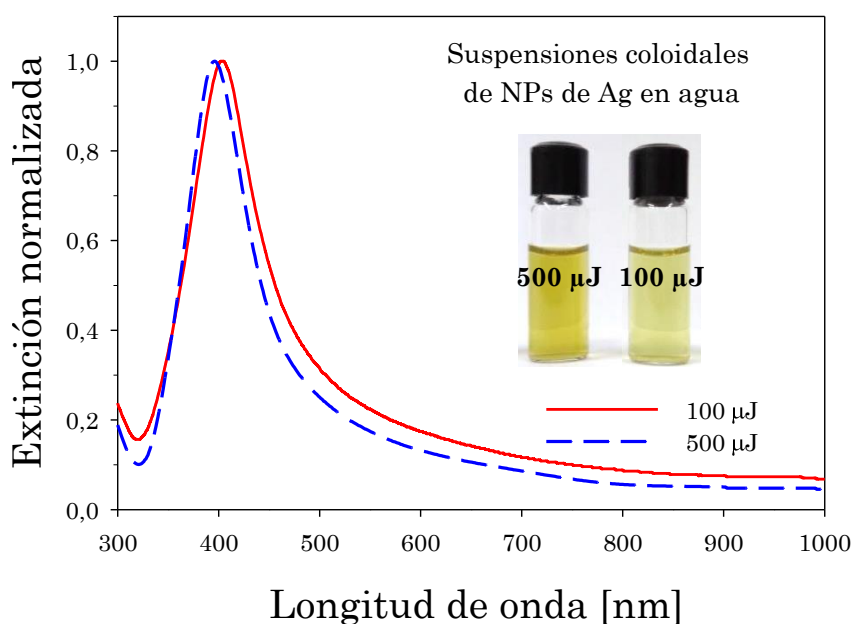
#### **4. 3. 1. Coloides de NPs de Ag en agua**

Luego de haber analizado el comportamiento de las características espectrales para diferentes especies (Ag, Ag@Ag<sub>2</sub>O o huecas de Ag) y tamaños de NPs de plata en la Sección 2. 3. 1., es posible caracterizar teórica y experimentalmente suspensiones coloidales de NPs de Ag en distintos medios líquidos.

##### **4. 3. 1. 1. Análisis espectral: composición y distribución de tamaños**

La Figura 4.2 muestra los espectros de extinción experimentales normalizados correspondientes a suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas en agua mediante FLASiS con energías por pulso de 100  $\mu$ J y 500  $\mu$ J. En el recuadro se observa una fotografía de los dos coloides.

Ambos espectros presentan la resonancia plasmónica característica de NPs de Ag centrada alrededor de 400 nm. La diferencia en la posición máxima para las dos energías ( $403 \pm 1$  nm para 100  $\mu$ J y  $396 \pm 1$  nm para 500  $\mu$ J), puede explicarse por la presencia de un pequeño recubrimiento de óxido alrededor de las NPs, el cual produce un desplazamiento hacia el rojo en la resonancia plasmónica [65, 148], sugiriendo que la suspensión coloidal obtenida con 500  $\mu$ J tiene una oxidación menor respecto al coloide generado con 100  $\mu$ J. Este tipo de NPs puede producirse durante el proceso de síntesis mediante FLASiS, debido a las altas temperaturas y presiones alcanzadas en la cercanía a la interface plasma-líquido en un intervalo de tiempo comparable con la cinética de oxidación (alrededor de 100 ns). Así, las reacciones de oxidación y reducción producen NPs core-shell metal@óxido metálico en las suspensiones coloidales [82, 178].



**Figura 4.2:** Espectros de extinción experimentales de suspensiones coloidales de NPs de Ag en agua sintetizadas mediante FLASiS con 100  $\mu$ J y 500  $\mu$ J de energía por pulso.

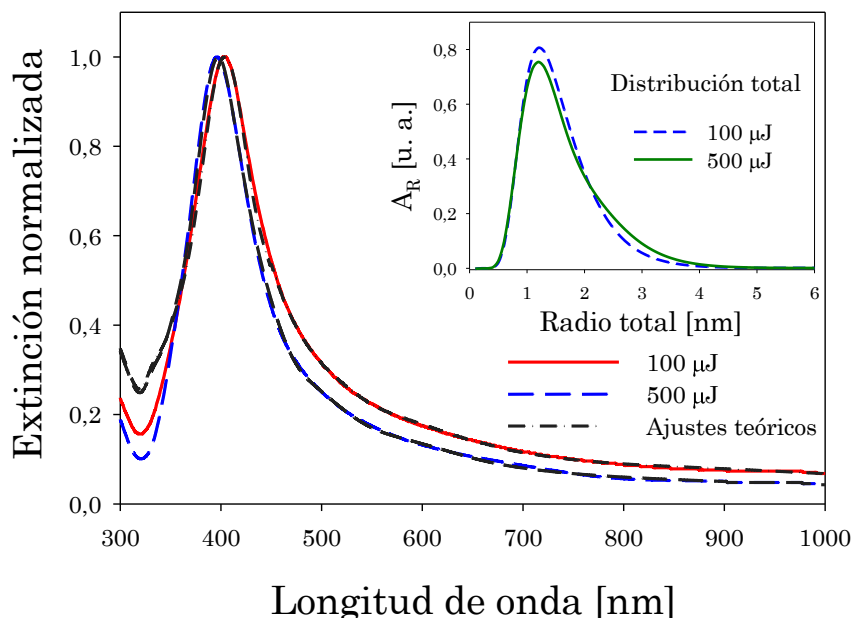
Para el rango de longitudes de onda  $\lambda > 500$  nm, el espectro correspondiente a 100  $\mu$ J tiende a un valor más alto que el espectro de 500  $\mu$ J. Esta diferencia revela la presencia de diferentes tamaños de NPs, como se mostrará más adelante.

A partir del ajuste de los espectros de extinción experimentales, se puede determinar el tamaño, la estructura y la composición de las NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas previamente por FLASiS. El cálculo se lleva a cabo utilizando la teoría de Mie para NPs esféricas metálicas (Sección 2. 1.) [70], teniendo en cuenta la función dieléctrica experimental *bulk* dada por Johnson y Christy [71] junto con los términos correctivos de las contribuciones de los electrones libres y ligados (Sección 2. 2. 1.) [76], y los parámetros de Drude tomados de Mendoza Herrera *et al.* [129].

La Figura 4.3 exhibe los espectros de extinción experimentales normalizados de los coloides sintetizados por FLASiS con 100  $\mu$ J y 500  $\mu$ J de energía por pulso, y sus respectivos ajustes teóricos. Las líneas de segmentos y puntos representan los ajustes teóricos para cada espectro experimental basados en la distribución log-normal total de tamaños que se muestra en el recuadro.

Se puede notar claramente que los ajustes teóricos derivados del análisis de Mie, se obtuvieron modificando iterativamente los parámetros de distribución de tamaño (radio modal y  $\sigma$ ) para hacerlos coincidir con las curvas experimentales en todo el rango de longitud de onda. Por lo tanto, un pequeño cambio en cualquiera de los parámetros de la distribución log-normal modifica los espectros simulados (Sección 2. 3. 3.) de tal forma que no coincida con la curva experimental en rangos de longitud de onda específicos. Este hecho la alta sensibilidad del método frente a pequeños cambios en los parámetros.

En el recuadro de la Figura 4.3 se puede ver que las curvas de la distribución de tamaños para ambas energías tienen un radio modal externo de 1,2 nm.



**Figura 4.3:** Espectros de extinción experimentales normalizados junto con los ajustes teóricos de las suspensiones coloidales de NPs de Ag obtenidas por FLASIS con energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , en agua. El recuadro muestra la distribución log-normal total de tamaños que ajusta cada espectro experimental.

Para el ajuste teórico de los espectros de extinción se consideraron tres tipos de especies de NPs presentes en las suspensiones coloidales de NPs de Ag generadas con ambas energías en agua: simples de Ag, core-shell  $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{O}$  y, en menor proporción, huecas de Ag como se describe en la Tabla 4.1. La formación de NPs huecas mediante ablación láser ha sido estudiada por nuestro grupo y otros autores en diferentes suspensiones coloidales metálicas [62, 63, 179–182]. Desarkar *et al.* [62] obtuvieron NPs huecas de  $\text{Zn}/\text{ZnO}$  utilizando un láser de Nd:YAG pulsado con una tasa de repetición de 10 Hz y una duración de pulso de 10 ns para ablacionar un disco de Zn en agua. Mientras que Yan *et al.* fabricaron NPs huecas de Pt [180],  $\text{ZnO}_x$  [181]

y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [182] con un láser excímer KrF pulsado (10 Hz y 30 ns), al ablacionar blancos sólidos de Pt, Zn y Al en diferentes medios líquidos. Estos autores proponen que las NPs huecas son formadas en la frontera de las burbujas de cavitación producidas por el láser, las cuales proporcionan un sitio preferente para la nucleación y difusión de las estructuras auto-ensambladas generadas igualmente en la interacción con el láser. Niu *et al.* [183] obtuvieron NPs huecas de diferentes óxidos y sulfuros metálicos mediante ablación láser de blancos metálicos en líquidos específicos, basándose en el efecto Kirkendall después de calentar con un láser infrarrojo. Más recientemente, Santillán *et al.* [63] encontraron este tipo de estructuras huecas utilizando un láser pulsado de 120 fs para ablacionar un disco de Ag y Ni, respectivamente, en medios líquidos, además de reportar la presencia de otros tipos de especies de NPs en la suspensión coloidal. Los resultados de los ajustes teóricos (Figura 4.3) que se muestran en la Tabla 4.1 sugieren que mecanismos de formación similares pueden estar apareciendo en la ablación láser de Ag en agua, dando lugar a la nucleación de NPs huecas.

La Tabla 4.1 resume el porcentaje de abundancia relativa ( $A_R$ ) y la densidad numérica ( $N_i$ ) de las especies presentes en las muestras (100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ ) derivadas del ajuste de los espectros experimentales. Se puede observar que, en ambos casos, las NPs simples de Ag con radios ( $R$ ) menores a 3 nm tienen una abundancia relativa superior al 80%, mientras que la abundancia relativa de NPs más grandes es muy pequeña. Las NPs de  $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$  están presentes en un porcentaje menor que el 17%, con un espesor modal externo ( $R_t - R$ , siendo  $R_t$  el radio externo) de 5,6 % $R$  para 100  $\mu\text{J}$  y 4,7 % $R$  para 500  $\mu\text{J}$ . Las NPs huecas presentan una abundancia relativa alrededor del 1%.



**Tabla 4.1:** Porcentaje de abundancia relativa ( $A_R$ ) y densidad numérica ( $N_i$ ) de las diferentes especies de NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS en agua, utilizando energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ .

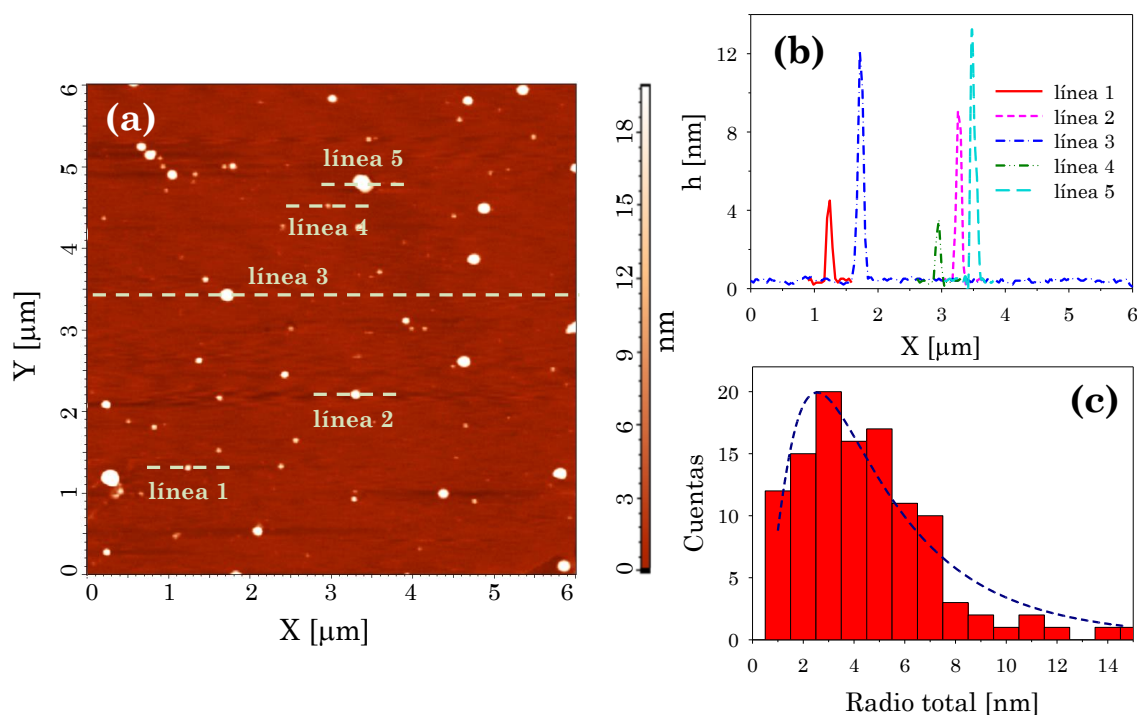
Energía de fabricación	Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
100 $\mu\text{J}$	Ag	85,9	$1,83 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R_t - R = 5,6 \%R$ )	13,1	$2,79 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1,0	$2,13 \times 10^{10}$
500 $\mu\text{J}$	Ag	82,1	$3,02 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R_t - R = 4,7 \%R$ )	16,7	$6,34 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1,2	$2,48 \times 10^{10}$

#### 4. 3. 1. 2. Análisis de microscopía: morfología y determinación de tamaños

La caracterización morfológica y de tamaño de las NPs sintetizadas por FLASiS se llevó a cabo de forma independiente utilizando microscopías TEM y AFM para comparar con los resultados obtenidos por la técnica OES. En este caso, debido a que los coloides sintetizados con 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso tienen características generales similares se presentarán los resultados para la suspensión coloidal generada con 500  $\mu\text{J}$ .

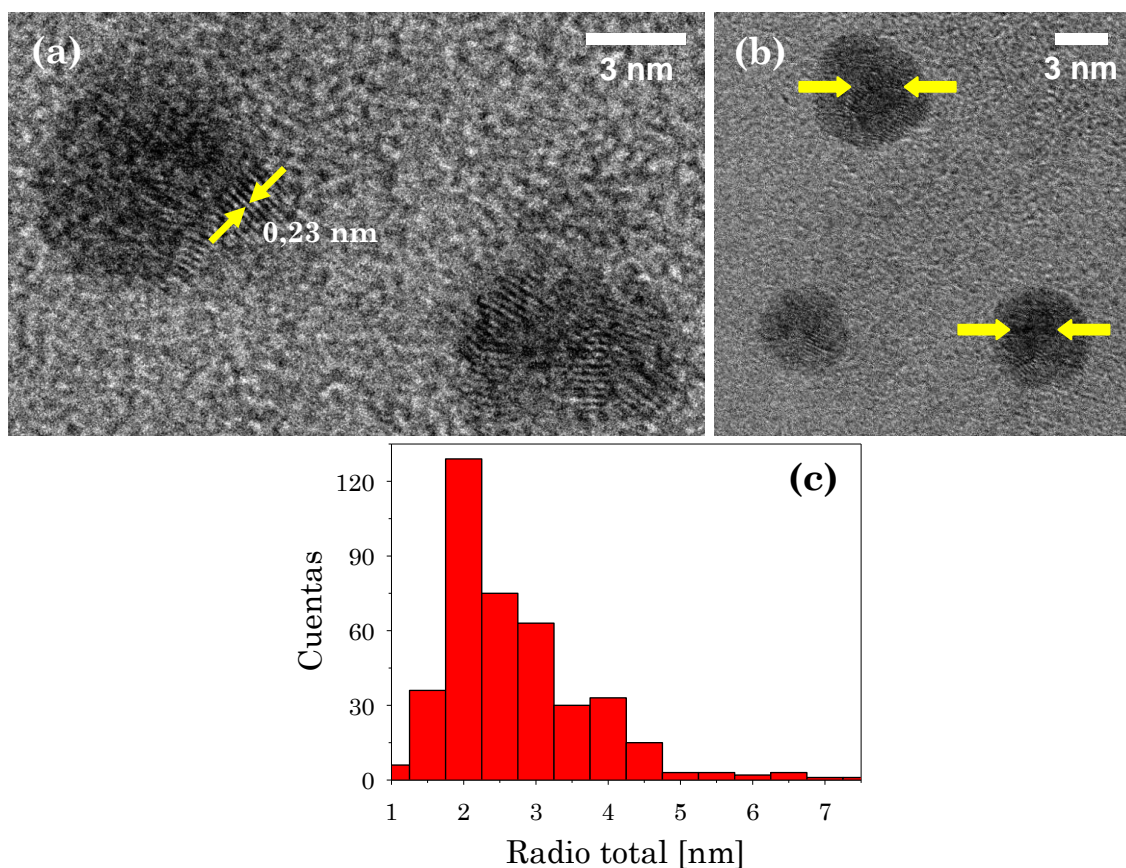
La Figura 4.4 muestra un análisis de microscopía AFM del coloide de NPs Ag obtenido con 500  $\mu\text{J}$ . El panel (a) es una imagen AFM escaneada de 6  $\mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$  donde se observan NPs individuales esféricas pequeñas. Las

líneas 1 - 5 trazadas en el panel (b) exhiben los perfiles de altura (diámetros) de NPs seleccionadas al azar, que se encuentran en el rango de 3,5 nm a 13 nm de diámetro. Para este rango de valores pequeños, es importante considerar la rugosidad del sustrato de mica en el que se depositó la gota, observándose en el panel (b) el perfil de altura del fondo de la mica en la línea 3 del área representada. Se puede notar que la rugosidad media es aproximadamente 2 órdenes de magnitud menor que las NPs registradas más pequeñas, por lo que existe una muy buena relación señal/ruido en la determinación del perfil de las mismas. El panel (c) es un histograma de radios de NPs derivado de varias imágenes de AFM considerando alrededor de 200 partículas, junto con un ajuste log-normal cuyo radio modal es 2,5 nm. Se observa también que existen pocas NPs con radios mayores a 10 nm.



**Figura 4.4:** Análisis AFM de la suspensión coloidal de NPs de Ag sintetizada por FLASiS en agua. (a) Imagen AFM escaneada de 6 μm × 6 μm de NPs esféricas pequeñas; (b) perfiles de altura de algunas NPs con diámetros exteriores típicos, seleccionadas en las líneas mostradas en (a); (c) histograma de radios junto con una curva log-normal (línea de segmentos) obtenido de varias imágenes AFM.

En las imágenes TEM de la Figura 4.5, se evidencia la presencia de NPs esféricas simples de Ag y de estructura core-shell de Ag@Ag<sub>2</sub>O. En el panel (a) se muestran NPs esféricas simples con separación interplanar de Bragg de 0,23 nm, consistentes con la estructura cristalina FCC de Ag (111). Algunas NPs con estructura core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O se muestran en el panel (b), donde su núcleo está señalado con flechas. A partir de varias imágenes TEM se construye el histograma de radios que se observa en el panel (c), el cual es ajustado con una distribución log-normal de tamaños con radio modal de 2,2 nm.

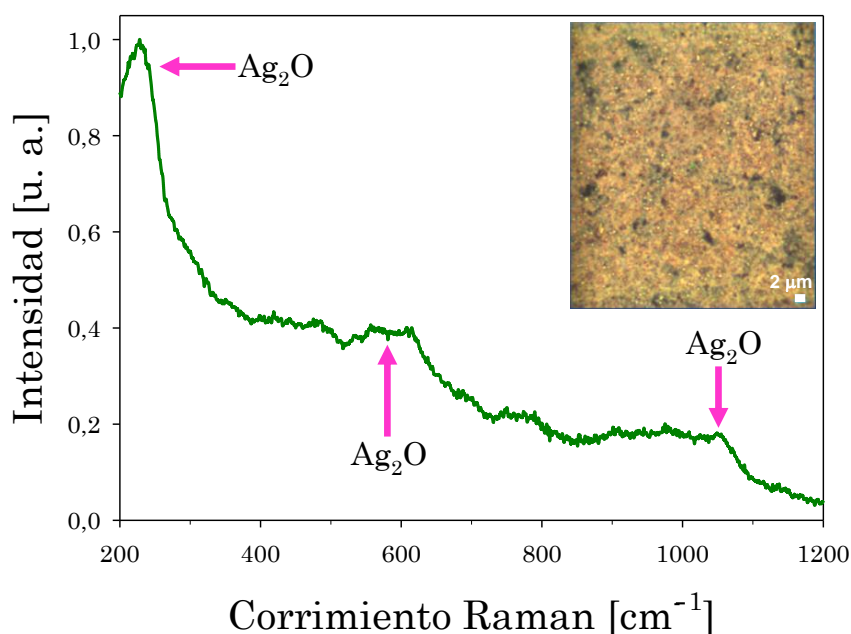


**Figura 4.5:** Análisis TEM de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas en agua. (a) Imagen TEM donde se evidencian los planos de Bragg de las NPs de Ag. (b) NPs con estructura core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O. (c) Histograma de radios de las NPs construido con varias imágenes TEM, ajustado con una curva log-normal con radio modal 2,2 nm.

Como se observa de los resultados de la distribución de tamaños y la determinación de la morfología de las NPs mediante las microscopías AFM y TEM, los resultados están en muy buen acuerdo a aquellos obtenidos por OES.

#### 4. 3. 1. 3. Análisis de micro-espectroscopía Raman

De manera independiente se desarrolla el análisis de la composición de las NPs del coloide sintetizado mediante micro-espectroscopía Raman (Figura 4.6), para estudiar la presencia de especies de óxido de plata. La Figura 4.6 presenta el espectro Raman de la región medida del coloide que se muestra en la fotografía del recuadro. La banda en  $230\text{ cm}^{-1}$  y las bandas anchas de  $580\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  y de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  son modos de estiramiento/flexión típicos de la molécula  $\text{Ag}_2\text{O}$  [184].



**Figura 4.6:** Espectro Raman de la suspensión coloidal de NPs Ag en agua generada por FLASIS con  $500\text{ }\mu\text{J}$ . Las flechas indican las bandas características de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Los resultados que se obtienen mediante los análisis de microscopías AFM y TEM, y micro-espectroscopía Raman de los coloides de NPs de Ag en agua, están en acuerdo con las distribuciones de tamaños, estructuras y composición determinadas mediante el ajuste de los espectros experimentales obtenidos por la técnica OES.

No obstante, en el campo biomédico, la aplicabilidad de este tipo de coloides generados en agua se ve restringida debido a su pronta degradación por factores de oxidación y aglomeración de las NPs. Como se mencionó anteriormente, estas dificultades han sido resueltas parcialmente con la utilización de múltiples tensioactivos en las diferentes síntesis. Sin embargo, muchos de ellos, no presentan propiedades de biocompatibilidad, haciendo que los coloides resulten inadecuados para algunas aplicaciones importantes.

Por tal motivo, en este trabajo se desarrollan estudios de estabilidad de suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS en presencia de soluciones acuosas de agentes estabilizadores biocompatibles como: almidón [185] y citrato trisódico [186]. En las siguientes secciones se analizarán los resultados obtenidos sobre la caracterización morfológica y de estabilidad de dichas suspensiones coloidales.

#### **4. 3. 2. Coloides de NPs de Ag en soluciones acuosas de st**

En esta sección, se compara la distribución de tamaño, estructura, especies y configuración de coloides de NPs Ag sintetizados por FLASiS con las mismas características para el caso de coloides sintetizados por reducción química a partir de sales de Ag en solución acuosa de st. Particularmente, para el primero de los métodos, se realiza una investigación más específica, estudiando las mencionadas características en función de la concentración de st y de la energía por pulso del láser. Además, se lleva a cabo un análisis de estabilidad basado en la evolución de la

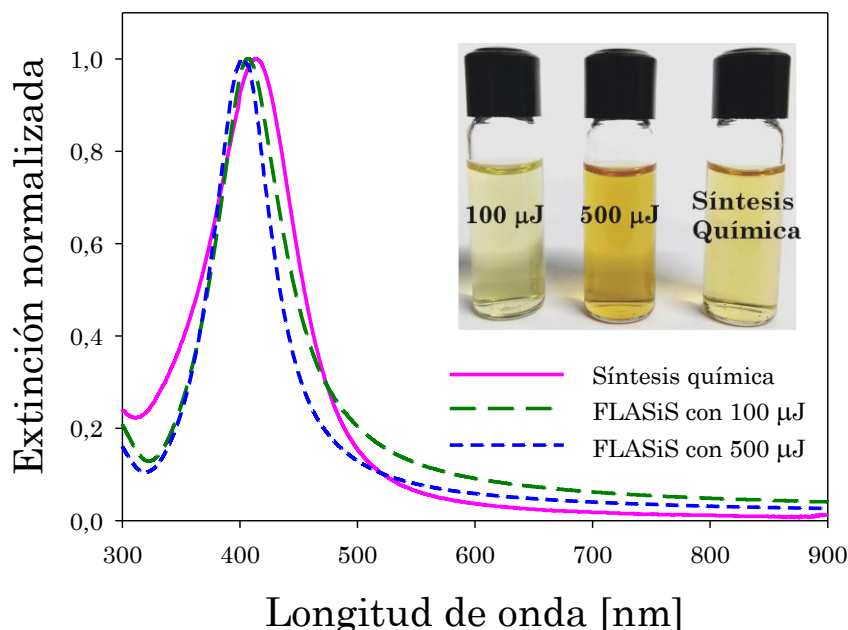
posición del pico del plasmón en función del tiempo, como así también del FWHM de las suspensiones coloidales sintetizadas por ambos métodos en una solución de 1% de st. Los resultados del análisis de la caracterización y estabilidad tienen como objetivo en perspectivas futuras estudiar la capacidad y aplicación antimicrobiana de empaquetados activos para la industria alimenticia.

En la Figura 4.7 se presentan los espectros de extinción experimentales normalizados de las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS con energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , y por reducción química en soluciones acuosas de 1% de st [185]. En el recuadro se muestra una fotografía de los tres coloides: FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , y síntesis química. En los espectros, se puede ver fácilmente que poseen una resonancia plasmónica característica de NPs de Ag alrededor de 400 nm. El hecho de que aparezca un solo plasmón en el rango de longitudes de onda del ultravioleta cercano-visible-infrarrojo cercano, sugiere que las NPs son de forma esférica.

Si se observa detenidamente el comportamiento espectral, se pueden señalar varias diferencias. Cuando la suspensión coloidal de NPs Ag se obtiene por vía química, la resonancia plasmónica se aproxima a 414 nm, mientras que para las suspensiones sintetizadas por FLASiS, esta resonancia se corre hacia el azul a 408 nm para 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso y 402 nm para 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso. Como es conocido en la literatura, un aumento en el espesor de la capa de óxido sobre las NPs produce un desplazamiento hacia el rojo en la resonancia plasmónica [65, 148]. Esto sugiere que existe, en promedio, un espesor mayor de la capa de óxido alrededor de las NPs en la muestra generada por reducción de sal con respecto a los coloides obtenidos por FLASiS.

Además, el FWHM es  $90 \pm 2$  nm para el espectro experimental del coloide obtenido por reducción química,  $74 \pm 2$  nm para FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  y  $62 \pm 2$  nm para FLASiS con 500  $\mu\text{J}$ . Cuando este último parámetro se

toma en cuenta simultáneamente con los valores anteriores del pico del plasmón, es posible determinar de forma única el tamaño medio de las NPs [148]. Los resultados sugieren que las NPs sintetizadas por vía química tienen tamaños ligeramente menores que los obtenidos por FLASiS.



**Figura 4.7:** Espectros de extinción experimentales normalizados de suspensiones coloidales de NPs de Ag preparadas por reducción química a partir de sales (síntesis química) y FLASiS con diferentes energías (100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ ), en una solución de 1% de st. El recuadro muestra una fotografía de los tres coloides.

La región del espectro para  $\lambda > 500 \text{ nm}$  muestra también un comportamiento diferente dependiendo del método de síntesis utilizado. El espectro de síntesis química tiende asintóticamente a cero, mientras que los espectros correspondientes a FLASiS tienden a un valor ligeramente más alto. Esta no es una diferencia menor ya que, como se verá más adelante, revela la presencia de diferentes especies y tamaños de NPs. Estos resultados cualitativos sobre el tamaño y el espesor del recubrimiento se pueden analizar cuantitativamente mediante los ajustes teóricos de los espectros de extinción experimentales. Los ajustes se realizan considerando

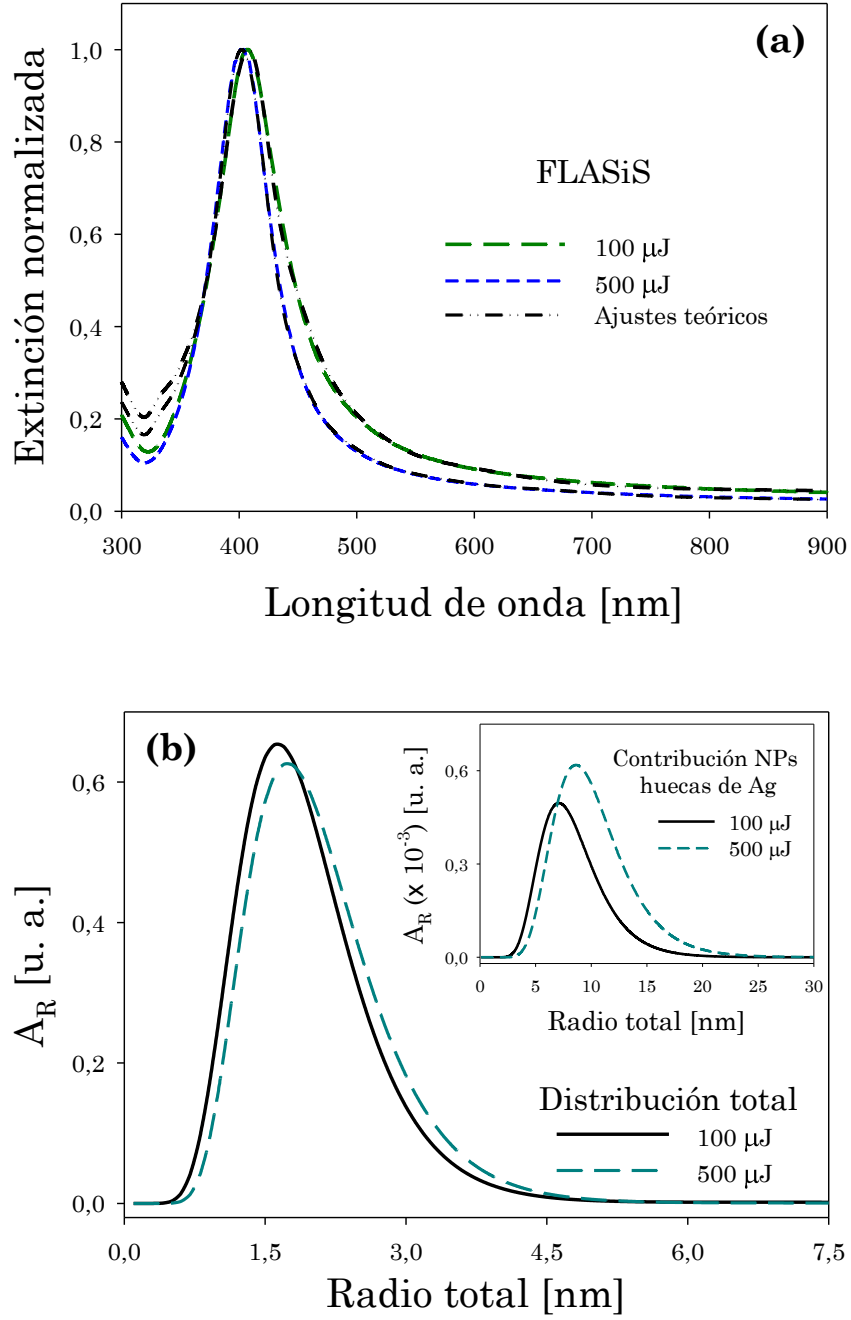
la función dieléctrica experimental *bulk* dada por Johnson y Christy [71], los parámetros del modelo de Drude mostrados en la Tabla 2.3 y la velocidad de Fermi  $v_F = 14,1 \times 10^{14} \text{ nm s}^{-1}$  [141].

En la Figura 4.8 (a) se exhiben los espectros de extinción experimentales normalizados de las suspensiones coloidales de NPs de Ag en solución de 1% de st sintetizadas por FLASiS con energías por pulsos de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , junto con sus respectivos ajustes teóricos basados en la distribución log-normal de tamaños mostrada en la Figura 4.8 (b). Se puede observar cómo las curvas de ajuste están superpuestas de forma estricta a los espectros experimentales (excepto en la pequeña región menor a 350 nm que marca el inicio de las transiciones interbandas). De igual manera que para el caso de Ag en agua, en los ajustes se consideran tres tipos de especies de NPs: simples de Ag, core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O y, en menor cantidad, estructuras huecas modeladas como core-shell aire@Ag.

Para el caso de 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, el tamaño de partícula está representado por una distribución log-normal total con radio modal de 1,7 nm, que contiene las contribuciones de NPs simples de Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O con radios modales externos ( $R_{tm}$ ) de 1,7 nm y 2 nm, respectivamente, mostrada en la Figura 4.8 (b). Además, hay una pequeña contribución de NPs huecas de Ag con  $R_{tm}$  alrededor de 8 nm (ver recuadro de la Figura 4.8 (b)).

Para la síntesis con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, los tamaños de las NPs están representados por una distribución log-normal total con radio modal de 1,8 nm, que incluye las contribuciones de NPs simples Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O, con  $R_{tm}$  de 1,7 nm y 2,5 nm, respectivamente. Para esta energía, también está presente una pequeña contribución de NPs huecas de Ag, con  $R_{tm}$  alrededor de 9 nm (ver recuadro de la Figura 4.8 (b)).





**Figura 4.8:** (a) Espectros de extinción experimentales normalizados junto con ajustes teóricos de suspensiones coloidales de NPs de Ag recién preparadas por FLASIS con 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso en solución de 1% de st. (b) Distribución log-normal total de tamaños obtenida de los espectros experimentales. El recuadro muestra la abundancia relativa de NPs huecas de Ag con una escala apropiada.

Se observa que, aunque la abundancia de NPs huecas para ambas energías es muy pequeña comparada con otras especies de NPs, los

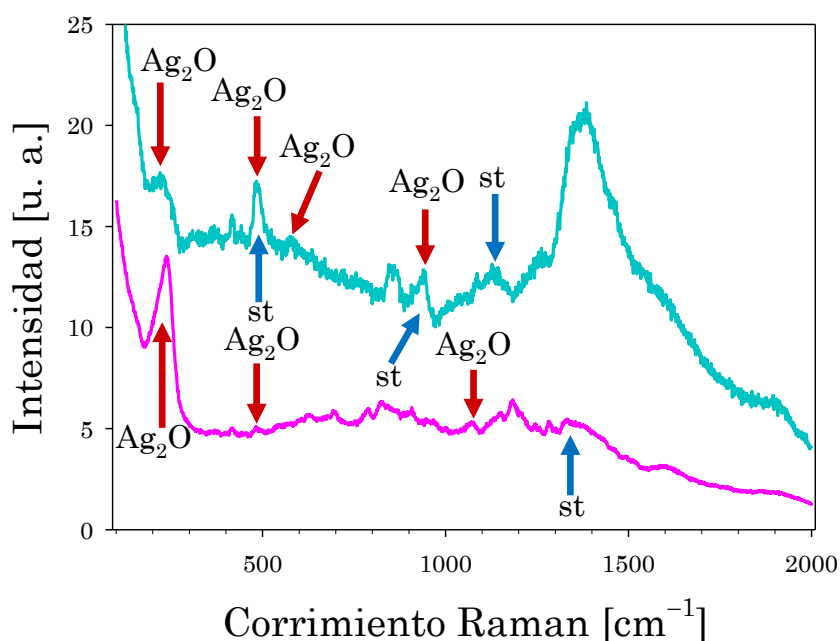
espectros no pueden ser completamente ajustados en todo el rango de longitudes de onda si estas estructuras no se tienen en cuenta. En la Tabla 4.2 se observa el porcentaje de  $A_R$  y la  $N_i$  para cada especie de NPs presentes en las suspensiones coloidales obtenidas con ambas energías por pulso. Para las NPs core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O se muestra dentro del paréntesis el tamaño del recubrimiento, es decir, el porcentaje de oxidación que presentan las NPs.

**Tabla 4.2:** Porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las diferentes especies de NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS en solución de 1% de st.

Energía de fabricación	Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [cm <sup>-3</sup> ]
100 $\mu$ J	Ag	76,8	$1,58 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O (5 %R - 25 %R de Ag <sub>2</sub> O)	22,1	$4,54 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1,1	$2,93 \times 10^{10}$
500 $\mu$ J	Ag	85,6	$4,16 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O (5 %R - 45 %R de Ag <sub>2</sub> O)	13,0	$6,25 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1,4	$2,19 \times 10^{10}$

Si bien, cada energía produce rangos de espesores de óxido diferentes (Tabla 4.2), en ambos casos, la contribución dominante está dada por las NPs simples y las que presentan menor oxidación.

Nuevamente, de manera complementaria, la existencia del óxido de plata se corrobora a través de las medidas de micro-espectroscopía Raman. En la Figura 4.9 se muestran los espectros Raman de dos regiones diferentes del coloide sintetizado por FLASiS con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, en 1% de st.



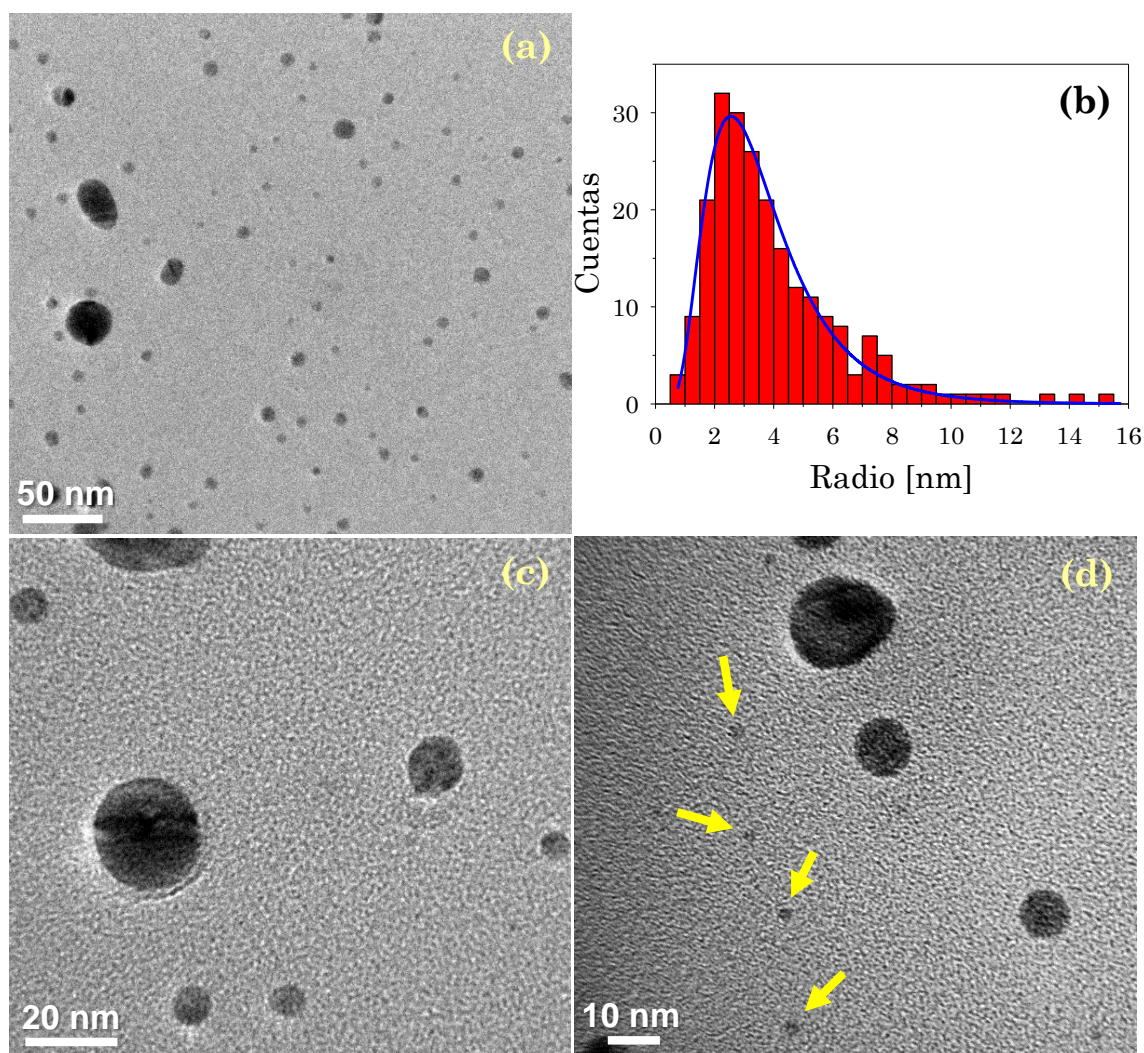
**Figura 4.9:** Espectros Raman de la suspensión coloidal de NPs Ag sintetizada por FLASiS con 500  $\mu\text{J}$  en 1% de st, registrados en dos regiones diferentes de la muestra. Las flechas indican las bandas características de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y del st.

Los espectros se desplazan en el eje vertical para facilitar la comparación. La curva superior corresponde a la zona central de la gota, mientras que la curva inferior corresponde al espectro registrado en una zona periférica de la muestra. La diferencia en la forma general de los espectros se debe a la distribución no homogénea de los compuestos en la gota después del proceso de secado. Sin embargo, se pueden reconocer en ambos espectros varios picos comunes correspondientes a la vibración de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y C-H perteneciente a la molécula de almidón. Los corrimientos

Raman observados en  $240\text{ cm}^{-1}$ ,  $490\text{ cm}^{-1}$  y  $565\text{ cm}^{-1}$ , se asignan a vibraciones de estiramiento de  $\text{Ag}_2\text{O bulk}$  [184]. Aunque algunas bandas mayores que  $950\text{ cm}^{-1}$  fueron atribuidas por algunos autores a moléculas de oxígeno físisorbidas en la superficie de las NPs [187, 188], existe un consenso general en la asignación de estas bandas a los modos de flexión de los enlaces Ag-O [184].

En los espectros Raman también se pueden ver los picos correspondientes a la molécula de st. Las bandas en  $478\text{ cm}^{-1}$  y  $936\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones del anillo piranosa y a enlaces glucosídicos en el st, respectivamente [189]. La banda en  $1122\text{ cm}^{-1}$  es compatible con el estiramiento C-O y la deformación de C-O-H, mientras que la banda en  $1382\text{ cm}^{-1}$  se debe a los modos de flexión de C-H [190, 191].

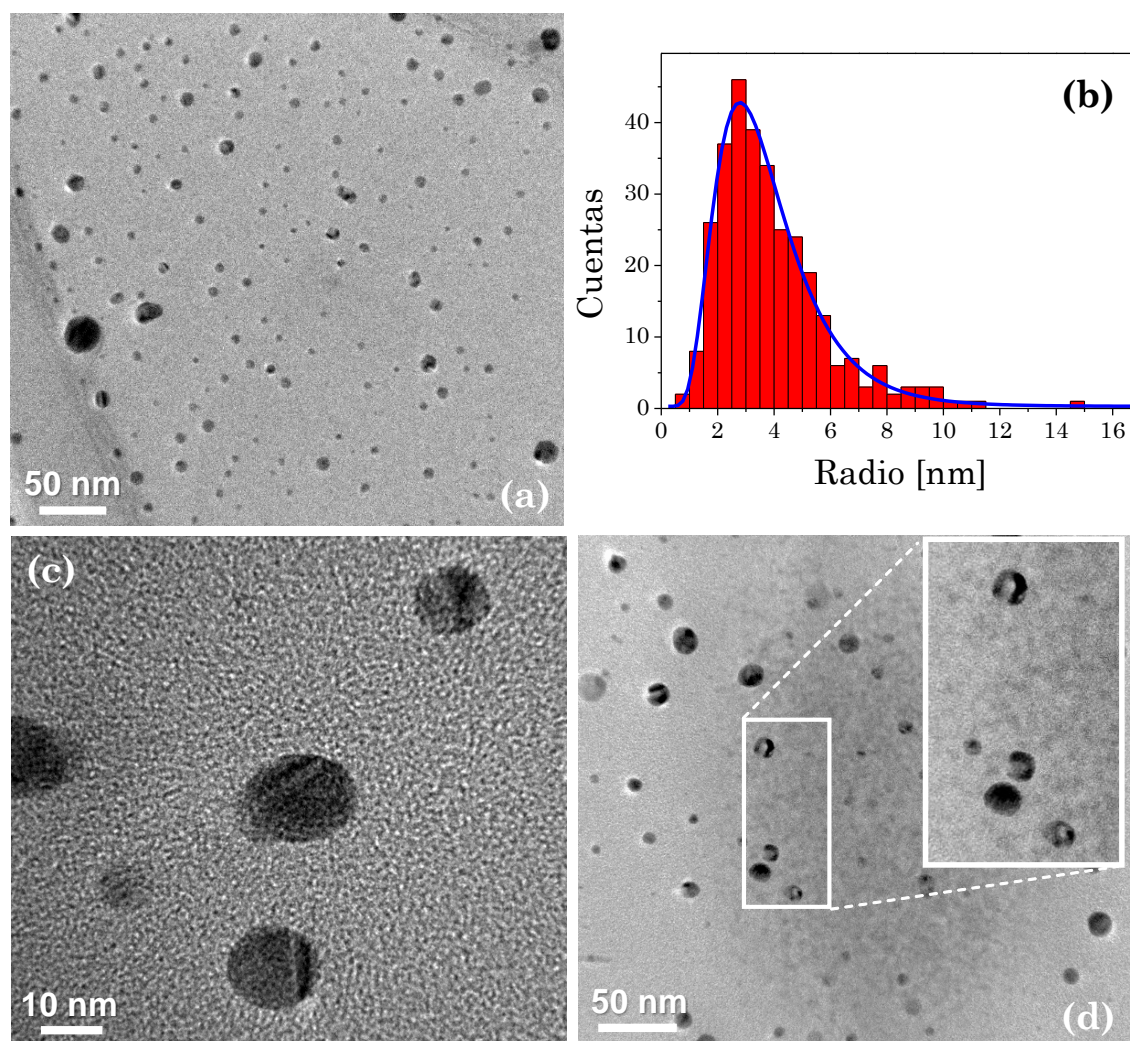
El análisis de tamaño de las suspensiones coloidales obtenidas por FLASiS se lleva a cabo de forma independiente usando microscopía TEM. La Figura 4.10 muestra las imágenes TEM del coloide de NPs de Ag diluido en una solución de 1% de st para  $100\text{ }\mu\text{J}$  de energía por pulso. En el panel (a) se observa una vista panorámica general de un grupo de NPs de Ag esféricas aisladas, donde algunas de ellas presentan coalescencia debido al proceso de secado en la preparación de la muestra. El histograma de tamaños tomado de varias imágenes similares se muestra en el panel (b), donde se puede notar que el radio modal externo es de  $2,5\text{ nm}$  aproximadamente. Este valor ligeramente más alto en comparación con el obtenido por OES puede deberse a alguna aglomeración y/o aumento de oxidación que ocurre durante la preparación de la muestra para la medida TEM. El panel (c) exhibe otras NPs de Ag esféricas aisladas con una escala menor, mientras que en el panel (d), se observan NPs simples junto con algunas más pequeñas de radios en el intervalo de  $1\text{ nm}$  a  $3\text{ nm}$ .



**Figura 4.10:** (a) Imagen TEM panorámica de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, en 1% de st; (b) histograma de distribución de tamaños. (c) NPs aisladas de Ag en una escala más pequeña. (d) Las NPs con radios entre 1 nm y 3 nm están señaladas con flechas.

Las imágenes TEM de las NPs de Ag generadas por FLASiS con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso se muestran en la Figura 4.11. El panel (a) presenta una vista panorámica típica de NPs con forma predominantemente esférica.





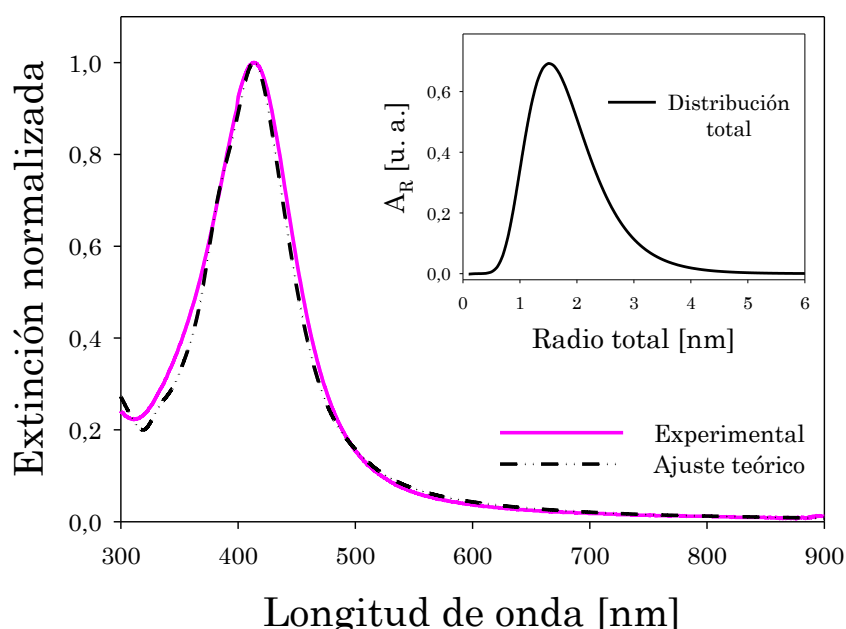
**Figura 4.11:** (a) Imagen panorámica TEM de NPs de Ag generadas usando 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso; (b) histograma de tamaños de diferentes imágenes similares a la mostrada en el panel (a). (c) NPs de Ag aisladas con radios de aproximadamente 5 nm y (d) NPs huecas de Ag.

El histograma de tamaños obtenido a partir de varias imágenes similares se presenta en el panel (b), donde se puede ver que el radio modal es de aproximadamente 3 nm. Una vez más, este valor ligeramente mayor en comparación con el determinado por OES se debe a la coalescencia de las NPs durante el secado de la muestra. En el panel (c) de la Figura 4.11 se observan NPs de Ag aisladas con radios de aproximadamente 5 nm, mientras que algunas estructuras huecas se pueden ver con más detalle en

el panel (d). El tamaño medio derivado por FLASiS es menor que el obtenido a través de ablación láser de ns en solución de st reportado por Zamiri *et al.* [60, 174].

Comparando los resultados de la distribución de tamaños de la Figura 4.10 y Figura 4.11 con los mostrados en la Figura 4.8 determinados mediante la técnica OES, se puede notar que existe un buen acuerdo entre las diferentes técnicas.

En cuanto al método de reducción de sal, en la Figura 4.12 se muestra el espectro de extinción experimental normalizado de la suspensión coloidal de NPs de Ag (línea continua) preparada en solución de 1% de st, junto con el correspondiente ajuste teórico (línea doble punteada). La distribución log-normal de tamaños óptima (ver recuadro) está compuesta por NPs simples de Ag (radio modal de 1,4 nm) y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O cuyo  $R_{tm}$  es cercano a 1,6 nm, y un espesor de Ag<sub>2</sub>O dominante de aproximadamente 10 % $R$ .



**Figura 4.12:** Espectro de extinción experimental normalizado de la suspensión coloidal de NPs de Ag preparada por reducción de sal, en solución de 1% de st. La línea doble punteada es el ajuste teórico según la distribución log-normal de tamaños total mostrada en el recuadro.

En la Tabla 4.3 se resumen los resultados de la determinación del porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las diferentes especies de NPs presentes en la suspensión coloidal recién preparada por síntesis química.

**Tabla 4.3:** Porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las diferentes especies de NPs presentes en la suspensión coloidal preparada por reducción de sal en solución de 1% de st.

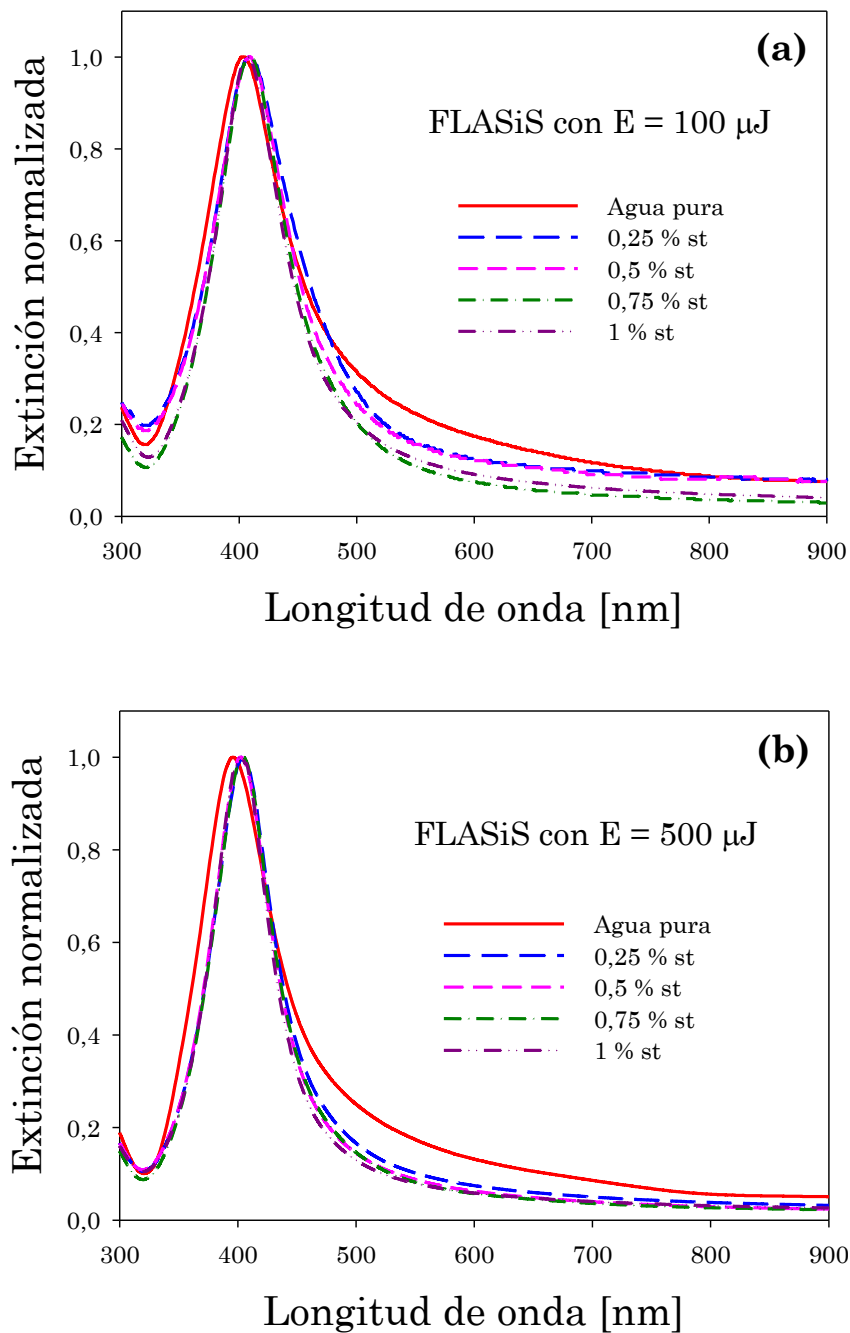
Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
Ag	71,5	$1,38 \times 10^{12}$
Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R_t - R > 10 \%R$ )	28,5	$5,51 \times 10^{11}$

Se puede observar que la síntesis química produce una abundancia relativa del 28,5% de NPs Ag@Ag<sub>2</sub>O, con espesores de óxido superiores al 10 % $R$ . En este caso, el porcentaje total de  $A_R$  es mayor que los encontrados en la síntesis por FLASiS, para ambas energías, mostrados en la Tabla 4.2 (23 % $R$  para 100  $\mu\text{J}$  y 13 % $R$  para 500  $\mu\text{J}$ ). Estos resultados revelan que es posible seleccionar la técnica apropiada para producir NPs con un espesor de óxido predeterminado.

#### 4.3.2.1. Efecto de la concentración de st en las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS

En este caso, se utilizan diferentes concentraciones de st en el intervalo de 0,025% a 1% para estudiar su influencia en los espectros de extinción de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas mediante FLASiS para energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ .

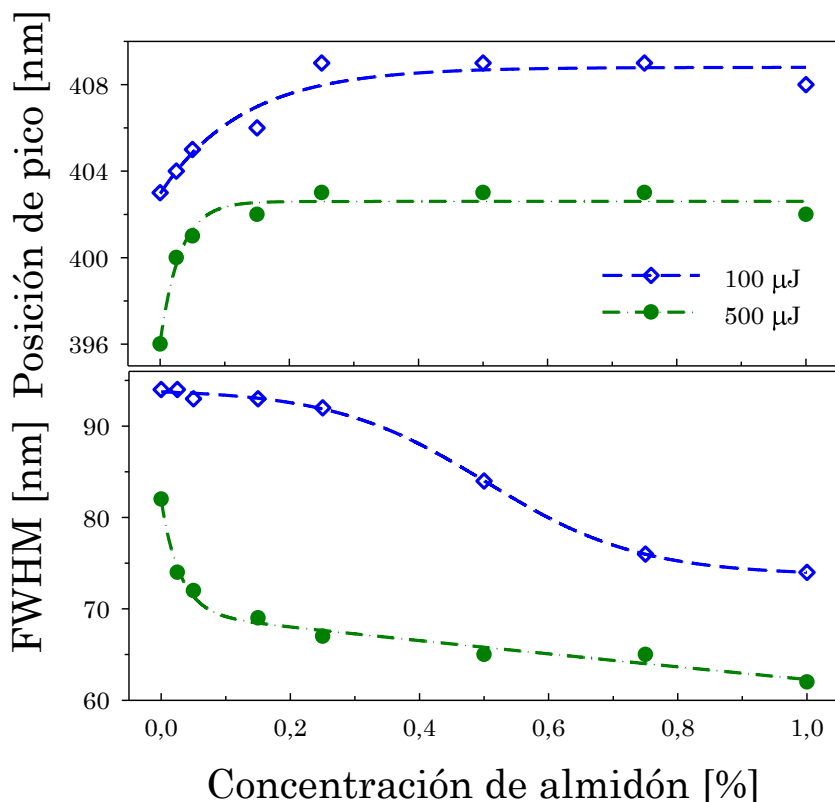




**Figura 4.13:** Espectros de extinción experimentales de suspensiones coloidales de NPs de Ag con diferentes concentraciones de st. Las energías por pulso empleadas para la síntesis por FLASiS son: (a) 100  $\mu\text{J}$  y (b) 500  $\mu\text{J}$ . La línea continua corresponde a los espectros de las suspensiones coloidales de NPs de Ag en agua pura como referencia.

La Figura 4.13 presenta, como ejemplo, algunos espectros tomados inmediatamente después de la preparación, junto con un espectro de un coloide generado en agua pura con fines comparativos.

Para ambas energías de síntesis, la resonancia plasmónica en los espectros de extinción muestra un desplazamiento hacia el rojo respecto de aquellos coloides obtenidos en agua pura, a medida que aumenta la concentración de st. Este desplazamiento al rojo se ve con mayor claridad en la Figura 4.14, donde la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica se representan gráficamente en función de la concentración de st para ambas energías, y para el intervalo de 0% a 1% de concentración de st. Las líneas se dibujan a modo de guía a la vista para poder analizar la tendencia general de los resultados.



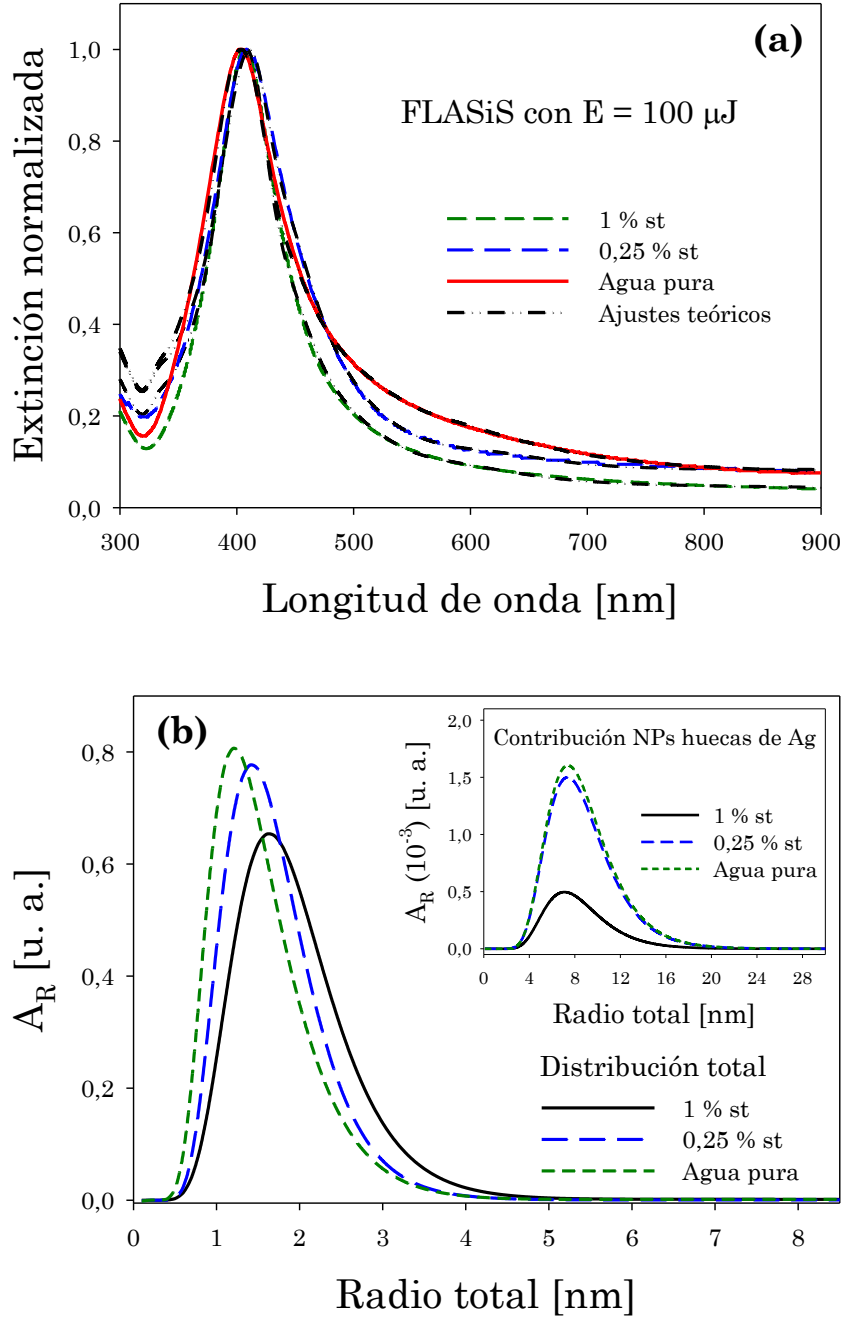
**Figura 4.14:** Posición del pico y FWHM de la resonancia plasmónica de las suspensiones coloidales de NPs de Ag recién preparadas por FLASiS con energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , en función del porcentaje de concentración de st.

Para los valores crecientes de la concentración de st, el pico de la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo asintóticamente hasta 409 nm y 403 nm aproximadamente, para 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , respectivamente. Este tipo de desplazamiento al rojo de la resonancia plasmónica en NPs esféricas está relacionado a una cobertura sobre la superficie de las NPs de algún tipo de material con un índice de refracción mayor que el del medio circundante. Debido a que el índice de refracción del óxido de plata en la longitud de onda estudiada es mucho mayor que el de las moléculas de st unidas a las NPs de Ag, el corrimiento al rojo observado resulta compatible con el crecimiento de un recubrimiento de  $\text{Ag}_2\text{O}$  alrededor de la partícula [70, 124].

Por lo tanto, el comportamiento asintótico de la posición del pico de la resonancia plasmónica con la concentración de st, sugiere que más allá del 0,2%, el espesor del recubrimiento aumenta hasta un valor límite que mantiene el pico en la misma longitud de onda (se alcanza un régimen de saturación). Esto puede indicar que existe un efecto de pasivación superficial sobre la NP que limita el proceso de oxidación. La inspección del panel superior de la Figura 4.14 sugiere que es posible seleccionar la posición de pico del plasmón deseada usando la energía por pulso apropiada en la síntesis por FLASiS. Además, el FWHM disminuye, para ambas energías, a medida que la concentración de st aumenta. De forma similar al caso de la posición del pico del plasmón, la curva de 500  $\mu\text{J}$  es más pronunciada que el caso de 100  $\mu\text{J}$ .

Para un estudio más detallado de las especies presentes en las suspensiones coloidales, se realiza el ajuste de sus espectros de extinción experimentales, en agua y en soluciones con 0,25% y 1% de st empleando la energía por pulso de 100  $\mu\text{J}$ . En la Figura 4.15 (a), las líneas continuas y de segmentos representan las curvas experimentales, mientras que las líneas de segmentos y doble punto corresponden al ajuste para cada caso, con los que se determinan las distribuciones de tamaños mostradas en la

Figura 4.15 (b). La abundancia relativa de NPs huecas de Ag se muestra en el recuadro con una escala apropiada.



**Figura 4.15:** (a) Espectros de extinción teóricos y experimentales de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS con  $100 \mu\text{J}$  de energía por pulso en agua y en soluciones de 0,25% y 1% de st. (b) Distribuciones log-normales totales de tamaños determinadas de los ajustes de los espectros experimentales. Las abundancias relativas de las NPs huecas de Ag se muestran en el recuadro con una escala vertical apropiada.

La Tabla 4.4 resume las especies y el porcentaje relativo de las NPs presentes en estas suspensiones coloidales para agua pura y soluciones de 0,25% y 1% de st (esta última presentada anteriormente en la Tabla 4.2, y mostrada aquí a modo de comparación).

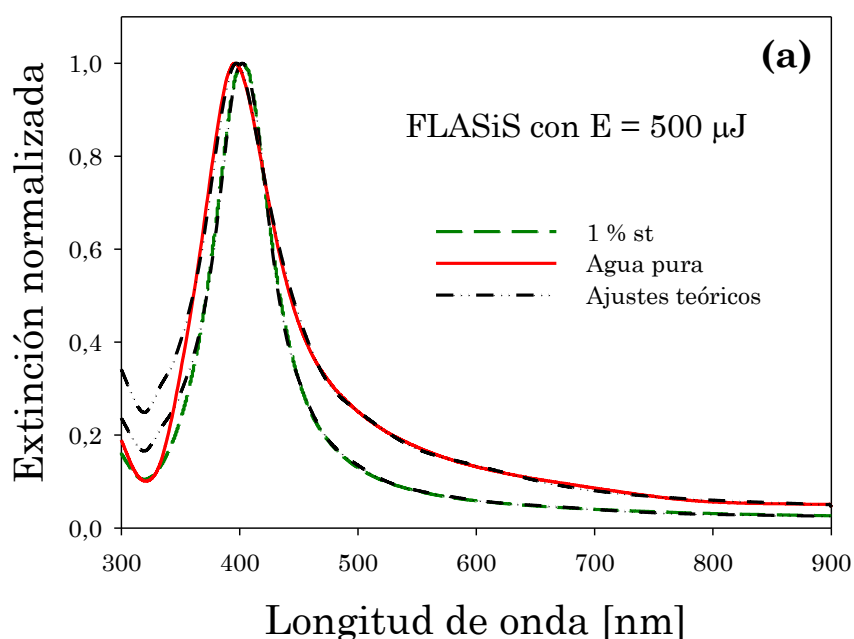
**Tabla 4.4:** Especies, porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las NPs presentes en las suspensiones coloidales preparadas por FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso en diferentes concentraciones de almidón soluble.

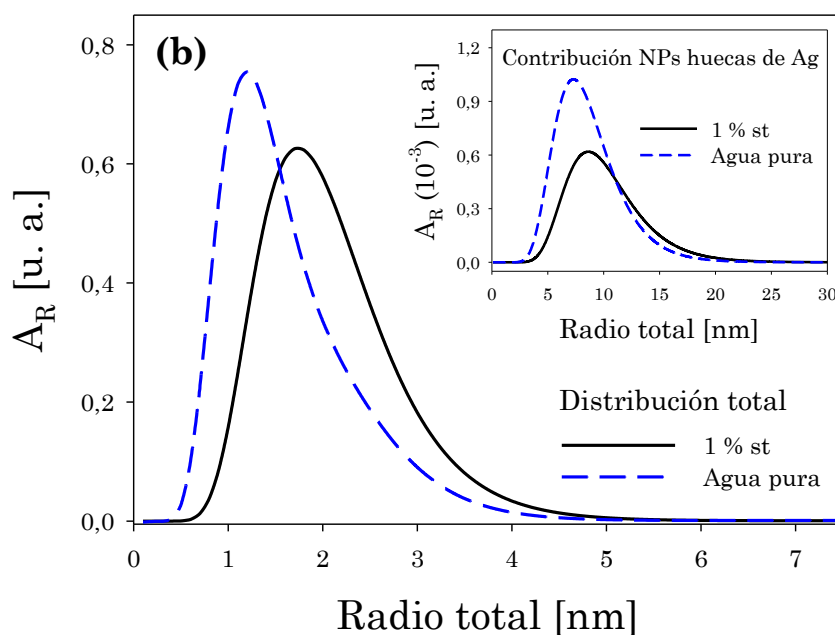
Concentración de st (%)	Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
0	Ag	85,9	$1,83 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O (5 %R - 32 %R de Ag <sub>2</sub> O)	13,1	$2,79 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1	$2,13 \times 10^{10}$
0,25	Ag	75,6	$1,57 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O (7 %R - 25 %R de Ag <sub>2</sub> O)	23	$4,78 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1,4	$2,91 \times 10^{10}$
1	Ag	76,8	$1,58 \times 10^{12}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O (5 %R - 25 %R de Ag <sub>2</sub> O)	22,1	$4,54 \times 10^{11}$
	Huecas de Ag	1,1	$2,93 \times 10^{10}$

A partir de estos resultados se puede observar que las NPs simples de Ag predominan en todas las suspensiones coloidales sintetizadas. Sin embargo, los coloides generados en agua pura presentan menor porcentaje de  $A_R$  de NPs oxidadas (13,1%) que los obtenidos en st (23%). No obstante, la presencia de st produce NPs core-shell con un tamaño máximo de 25 % $R$ , menor que el producido en el caso de agua pura de 32 % $R$ .

Dado que los espectros de extinción de las suspensiones coloidales, para las diferentes concentraciones de st, obtenidas con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso son muy similares entre sí (Figura 4.13 (b)), sólo se presenta el análisis para una concentración de st (1%) y agua pura.

La Figura 4.16 (a) muestra los espectros experimentales y los ajustes teóricos para las suspensiones coloidales generadas en agua pura y en 1% de st, inmediatamente después de la preparación, mientras que el panel (b) exhibe la distribución log-normal total de tamaños que permite el ajuste óptimo para cada espectro. La abundancia relativa de las NPs huecas de Ag se presenta en el recuadro con una escala apropiada.





**Figura 4.16:** (a) Espectros de extinción experimentales y ajustes teóricos de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASIS con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso en agua y en 1% de st. (b) Distribuciones log-normales totales de tamaños utilizadas para ajustar los espectros experimentales. Las abundancias relativas de las NPs huecas de Ag se muestran en el recuadro con un escala vertical apropiada.

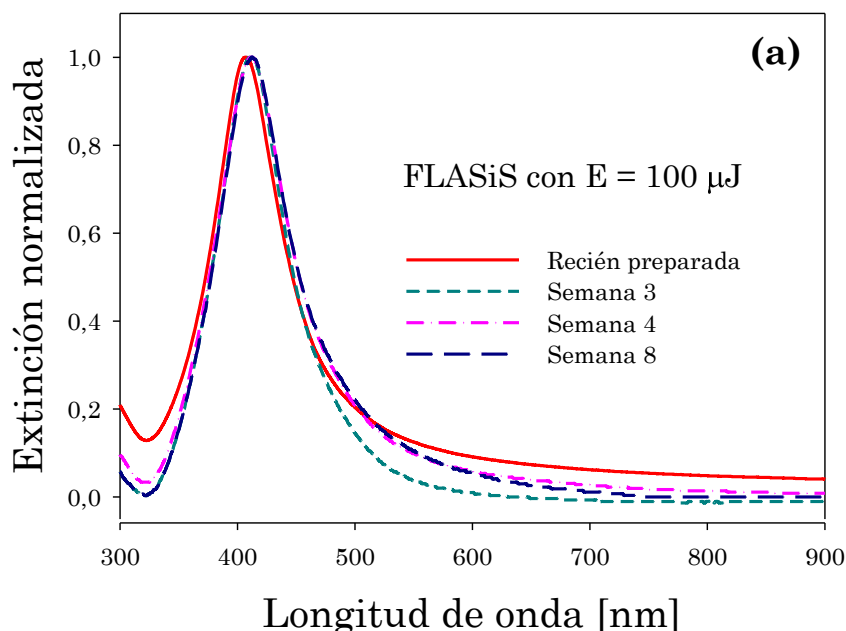
Como se resumió en la Tabla 4.2, la abundancia relativa de especies oxidadas (5 %R - 45 %R) para 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso es del 13%. Por otro lado, las suspensiones coloidales sintetizadas en agua pura muestran el recubrimiento de óxido en el intervalo de 4 %R a 60 %R. Se puede observar que, de manera similar al caso de 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, la presencia de st impone un límite superior para el crecimiento del recubrimiento de óxido.

#### 4. 3. 2. 2. Análisis de estabilidad de suspensiones coloidales de NPs de Ag obtenidas por FLASIS y por reducción química utilizando st como estabilizador

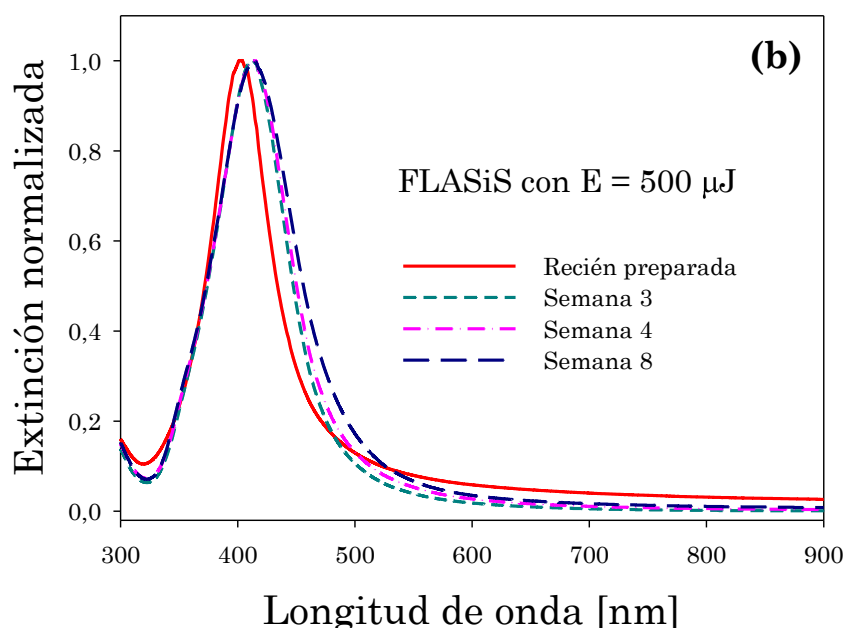
Un criterio empleado con frecuencia para analizar la estabilidad de una suspensión coloidal de NPs de Ag son los valores estacionarios de sus

características espectrales de extinción óptica, tales como la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica. En este caso, se analizan los espectros de extinción de los coloides de NPs de Ag obtenidos inmediatamente después de la preparación y por varias semanas durante dos meses.

La Figura 4.17 muestra los espectros de extinción correspondientes a las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS en solución de 1% de st para 0 (recién preparada), 3, 4 y 8 semanas después de la fabricación, utilizando energías por pulso de: (a) 100  $\mu\text{J}$  y (b) 500  $\mu\text{J}$ . En el panel (a) se puede notar que la longitud de onda de la resonancia plasmónica es similar para los diferentes espectros, pero existen diferencias apreciables en la zona de longitudes de onda mayores ( $\lambda > 500 \text{ nm}$ ). Sin embargo, para el caso de la energía por pulso de 500  $\mu\text{J}$  (Figura 4.17 (b)), la longitud de onda de la resonancia plasmónica presenta un cambio notable, como así también en la región de longitudes de onda mayores.



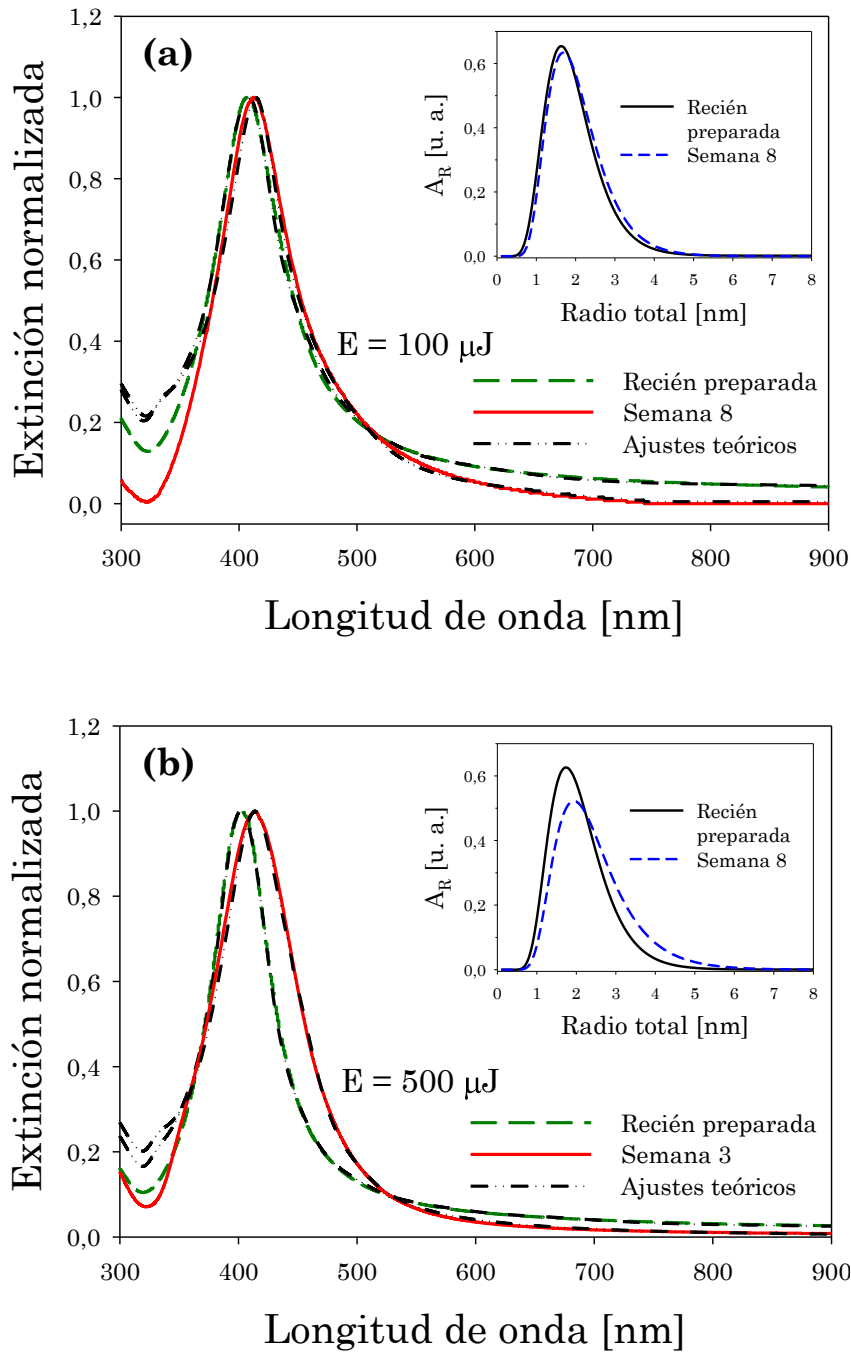




**Figura 4.17:** Espectros de extinción experimentales de coloidales generados por FLASIS en una solución de 1% de st, registrados en diferentes semanas después de la preparación: (a) 100  $\mu\text{J}$  y (b) 500  $\mu\text{J}$ .

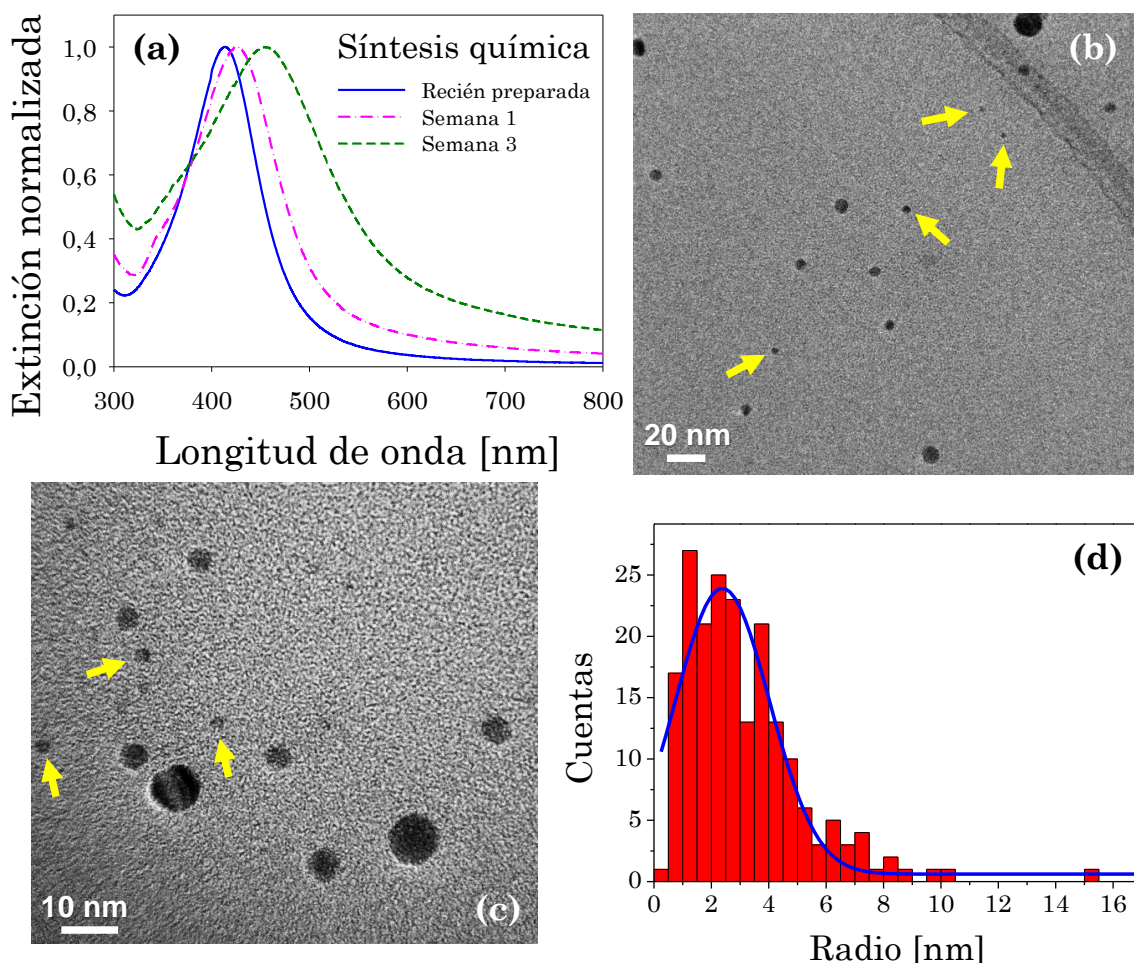
En la Figura 4.18 se exhiben los ajustes de los espectros de extinción de las suspensiones coloidales registrados en las semanas 0 y 8, utilizando las energías estudiadas (100  $\mu\text{J}$  (a) y 500  $\mu\text{J}$  (b)). En los recuadros se observan las distribuciones totales de tamaños de NPs compuestas por: NPs simples de Ag, core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O y una muy pequeña contribución de NPs huecas de Ag.

A partir del ajuste teórico de los espectros experimentales, se logra obtener un aumento en la abundancia de NPs de Ag@Ag<sub>2</sub>O en las muestras envejecidas, con recubrimientos de óxido de 34 %R y 45 %R para 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , respectivamente. Este hecho puede explicarse debido a la oxidación de las NPs expuestas a un medio acuoso durante un tiempo prolongado. Por otra parte, se observa que la abundancia de NPs huecas de Ag disminuye con el tiempo, indicando que su inestabilidad es a causa de una posible ruptura en la estructura.



**Figura 4.18:** Espectros de extinción experimentales y ajustes teóricos de las suspensiones coloidales de NPs de Ag recién preparadas y después de pasada la octava semana de envejecimiento. Los coloides fueron obtenidos por FLASIS en solución de 1% de st con: (a)  $100 \mu J$  y (b)  $500 \mu J$  de energía por pulso. El recuadro muestra la distribución log-normal de tamaños utilizada para ajustar los espectros experimentales.

La Figura 4.19 (a) presenta espectros de extinción experimentales del coloide de NPs de Ag preparado por reducción de sal en solución de 1% de st, tomados en diferentes semanas. Los espectros experimentales también fueron registrados inmediatamente después de la síntesis y se monitorearon durante el mismo período que las muestras obtenidas por FLASiS. Para este caso, la resonancia plasmónica muestra un desplazamiento al rojo y un ensanchamiento mayor después de la tercera semana. Además, presenta una disminución de intensidad que impide determinar con certeza la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica.



**Figura 4.19:** (a) Espectros de extinción de la suspensión coloidal de NPs de Ag preparada por síntesis química en solución de 1% de st, registrados en diferentes semanas; (b) y (c) imágenes panorámicas de TEM de las NPs de Ag; (d) histograma de tamaños correspondiente a varias imágenes TEM.

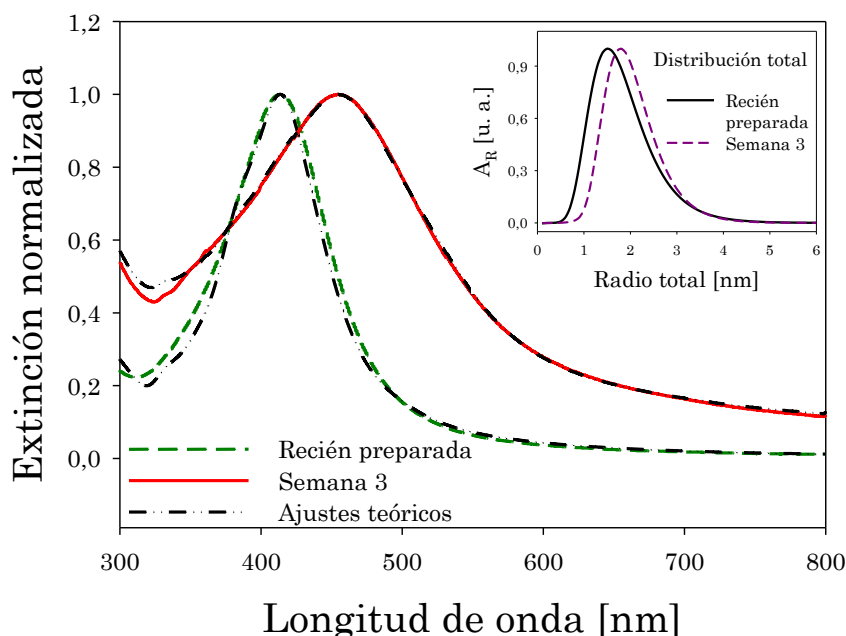
Los paneles (b) y (c) muestran imágenes TEM de grupos de NPs con diferentes escalas del coloide correspondiente a la tercera semana de antigüedad, y el panel (d) es un histograma de tamaños adquirido de varias imágenes TEM como las mostradas en los paneles (b) y (c). Para las suspensiones recién sintetizadas, la resonancia plasmónica se encuentra en 414 nm aproximadamente, mientras que para las suspensiones después de tres semanas, se desplaza hacia el rojo a 455 nm. El FWHM también aumenta con el envejecimiento de la muestra, lo que indica un cambio en la distribución de tamaños debido al proceso de oxidación y a la agregación de las NPs. La región espectral para  $\lambda > 600$  nm tiende asintóticamente a cero, pero con una tendencia menos pronunciada para el caso de las suspensiones envejecidas, ocasionado también por el estado de agregación de las muestras.

Para el caso del coloide obtenido por reducción de sal en solución de 1% de st se muestran en la Figura 4.20 los espectros de extinción experimentales normalizados (adquiridos inmediatamente después de la preparación y pasadas tres semanas) junto con los ajustes teóricos correspondientes. El recuadro presenta la distribución total de tamaños obtenida del ajuste de los espectros experimentales, incluyendo especies de NPs simples de Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O con abundancias relativas que cambian a lo largo de las semanas.

Para la suspensión recién fabricada, la abundancia de NPs de Ag y de Ag@Ag<sub>2</sub>O es del 72% y 28%, respectivamente, mientras que para la misma muestra tomada en la tercera semana, la abundancia de la primera especie de NPs disminuye al 33% y la segunda aumenta al 67%.

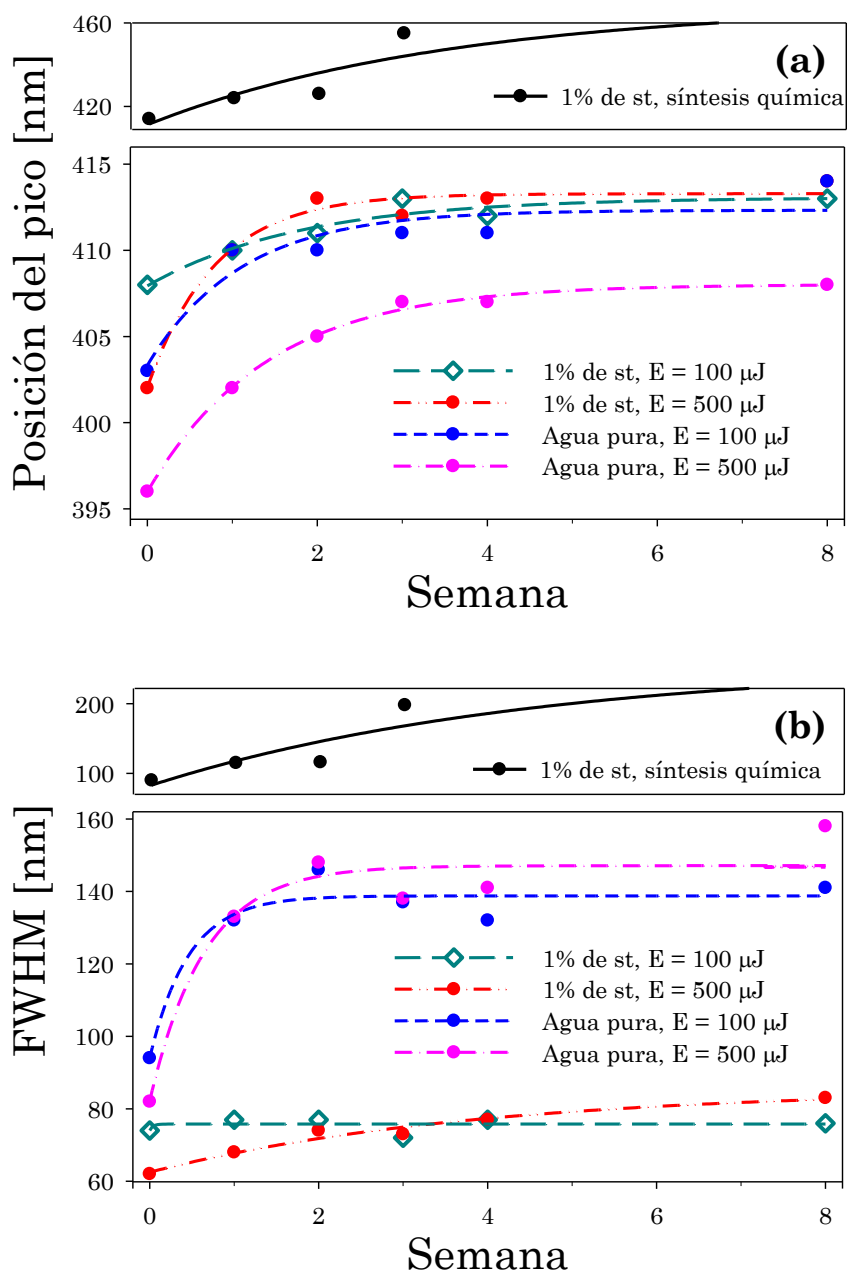
Este comportamiento señala que la abundancia de NPs core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O aumenta a expensas de la oxidación de las NPs de estructura simple de Ag, siendo esto una prueba cuantitativa del proceso de oxidación de las NPs simples. Además, el desplazamiento al rojo de la resonancia plasmónica observado en la Figura 4.20 propone que el espesor medio de la

capa de óxido alrededor de las NPs en las suspensiones envejecidas durante tres semanas es mayor que en la suspensión recién preparada.



**Figura 4.20:** Espectros de extinción experimentales y ajustes teóricos de la suspensión coloidal de NPs de Ag recién fabricada y después de pasadas tres semanas. La suspensión fue obtenida mediante reducción de sal. El recuadro muestra la distribución log-normal de tamaños empleada para ajustar los espectros experimentales.

Un estudio comparativo de la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica de las muestras obtenidas mediante FLASiS y síntesis química en función del tiempo se muestra en la Figura 4.21. En el panel (a) se muestra la evolución de la posición del pico para la síntesis química (panel superior) y FLASiS, considerando las dos energías por pulso (100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ ), en agua pura y en solución de 1% de st (panel inferior). De manera similar, el panel (b) exhibe el comportamiento de FWHM para las mismas condiciones. Las líneas se dibujan como una guía para una mejor visualización de la tendencia general de los parámetros medidos.



**Figura 4.21:** (a) Desplazamiento de la posición del pico y (b) FWHM de la resonancia plasmónica de los espectros de extinción de las suspensiones coloidales de NPs de Ag en soluciones de 1% de st y agua, sintetizadas por reducción de sal (panel superior) y FLASiS (panel inferior) en función de las semanas después de la síntesis.

Desde el punto de vista espectroscópico, FLASiS genera sistemas coloidales que se estabilizan mucho más rápido que los producidos mediante reducción química de sales. Además, particularmente para el caso de

FLASiS, los coloides se estabilizan mucho más rápido en soluciones de 1% de st que en agua pura, según el análisis de desplazamiento al rojo del pico de la resonancia plasmónica.

Por otro lado, un resultado interesante para destacar es que para la misma concentración de st, las suspensiones coloidales sintetizadas con pulsos de baja energía producen coloides más estables que los pulsos de alta energía. Las curvas para el caso de los coloides generados por FLASiS en 1% de st presentan menor variación en FWHM que los sintetizados en agua pura, inclusive menor que los correspondientes a la síntesis por reducción de sal.

Para sustentar los resultados anteriores, se determina de manera independiente la estabilidad de las muestras estudiadas a través de la medida del potencial zeta cuyos resultados se resumen en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5:** Medidas de potencial zeta para analizar la estabilidad de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas mediante FLASiS para 500  $\mu\text{J}$  y reducción química de sal, en soluciones de 1% de st.

Potencial Z	
FLASiS con $E = 500 \mu\text{J}$	Síntesis química
– 21,8 mV (recién fabricada)	– 21,7 mV (recién fabricada)
– 37,8 mV (8 semanas)	– 22,8 mV (3 semanas)

Aunque los valores del potencial zeta para ambas muestras recién preparadas son muy similares, después de varias semanas, los coloides generados por FLASiS con 500  $\mu\text{J}$  presentan un aumento en el potencial zeta negativo con respecto a la muestra química, señalando que el primero

tiene una buena estabilidad mientras que el último tiene una inestabilidad incipiente.

Es bien conocido que el *st* está compuesto por diferentes polímeros, uno soluble y otro insoluble en agua, llamados amilosa y amilopectina, respectivamente. Los resultados de mayor estabilidad de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS se deben a la inclusión de las NPs dentro de la estructura de amilosa. Este comportamiento está de acuerdo con las observaciones realizadas por Vigneshwaran *et al.* [192] y Khan *et al.* [193], quienes informan el atrapamiento de las NPs de Ag dentro de la cadena helicoidal de amilosa a través de las interacciones electrostáticas entre las partículas y los grupos OH de la molécula.

En contraste con todos estos casos, las suspensiones coloidales de NPs de Ag generadas por reducción con  $\text{NaBH}_4$  muestran una escasa estabilidad dentro del período medido, indicada por el desplazamiento al rojo de la resonancia plasmónica y por el aumento monótono de su FWHM, como se observa en la Figura 4.20 y en la Figura 4.21. Además, las muestras presentan aglomeración y posterior precipitación después de tres semanas, lo que podría deberse a los procesos que ocurren durante la fabricación. La síntesis por reducción de sal de Ag se lleva a cabo en un baño a 0 °C, por lo tanto, durante el enfriamiento es posible que la amilosa se retrograde formando un gel mediante la re-asociación de las cadenas poliméricas en base a la afinidad de los grupos OH de cadenas adyacentes a través de los enlaces H [194, 195]. Este retroceso está favorecido por la baja temperatura del proceso de síntesis, que mejora la interacción entre las cadenas de amilosa adyacentes, disminuyendo la interacción entre la amilosa y las NPs de Ag.

Durante las dos primeras semanas, hay un período transitorio en el cual la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo y el FWHM aumenta hasta que ambos alcanzan los valores estacionarios. Esto sugiere que, durante este período, existe una mayor dinámica de oxidación (crecimiento



del recubrimiento de óxido) y por ende un tamaño medio que aumenta hasta los valores finales.

### 4. 3. 3. Coloides de NPs de Ag en soluciones acuosas de TSC

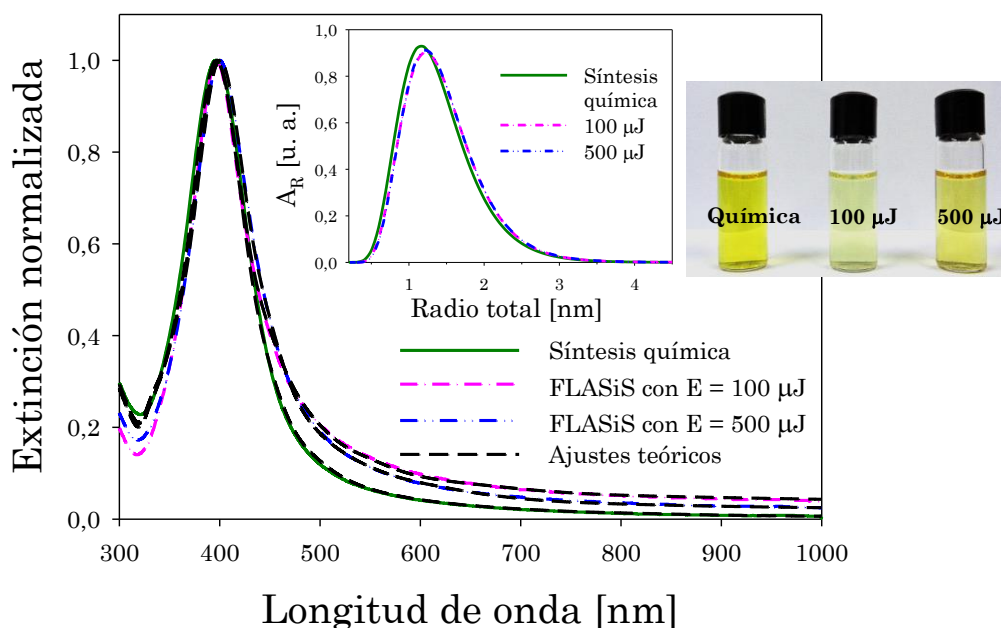
Algunos autores estudiaron el comportamiento de tamaño y estabilidad de suspensiones coloidales de NPs de Ag fabricadas por ablación láser con diferentes tensioactivos. Mafuné *et al.* [58] emplearon diferentes concentraciones de SDS para estabilizar NPs de diámetro medio de 10 nm generadas por ablación láser de ns con diferentes energías. Encontraron una alta estabilidad cuando la superficie de las NPs se recubre con capas dobles de SDS. Bae *et al.* [80] sintetizaron coloides de NPs de plata de 5 nm - 50 nm también por ablación láser de ns en soluciones acuosas de NaCl con diferentes concentraciones, obteniendo una reducción del tamaño medio de partícula. Sin embargo, concluyen que la adición de NaCl produce coloides menos estables que en agua pura durante sus experimentos de 50 días. Grade *et al.* [173] utilizaron un láser de pulsos de 10 ps a 1064 nm con una energía por pulso de 110  $\mu$ J para obtener aleaciones de Ag-Au y estudiaron el comportamiento biológico y antibacteriano y los efectos citotóxicos sobre bacterias y células empleando diferentes proporciones de oro y plata dentro de las partículas. Además, examinaron la influencia de dos estabilizadores de uso común (albúmina y citrato trisódico) sobre la agregación coloidal y la bioactividad de todos los materiales sintetizados. Si bien la síntesis por ablación láser ha sido estudiada usando diferentes tensioactivos, hasta el momento no se han investigado en completitud, las características espectrales y de estabilidad de suspensiones coloidales de NPs de Ag generadas por FLASiS empleando diferentes concentraciones de TSC. Por esta razón, y sabiendo que el TSC es un buen estabilizador biocompatible [81, 196], se propone realizar esta investigación.

En esta sección, al igual que para el caso de almidón, se lleva a cabo un estudio comparativo de las características espectrales (posición del pico y FWHM de la resonancia plasmónica), distribución de tamaños, composición, morfología y estabilidad a largo plazo de coloides de NPs de Ag sintetizados por FLASiS (100  $\mu$ J y 500  $\mu$ J) y mediante reducción química de sal, en una solución acuosa de TSC. Ese último método se efectúa a fines de realizar una comparación de los resultados con los obtenidos por la técnica de FLASiS. También se emplean de manera independiente varias técnicas para caracterizar las propiedades ópticas, estructurales y de composición de los coloides sintetizados.

#### 4. 3. 3. 1. Análisis espectral: composición y distribución de tamaños

La Figura 4.22 presenta los espectros de extinción experimentales normalizados de suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS con energías por pulso de 100  $\mu$ J y 500  $\mu$ J en una solución de 1 mM de TSC. Además, se muestra el espectro correspondiente a la síntesis de reducción de sal de Ag para la misma concentración de TSC [186]. A partir del ajuste teórico se determina la distribución de tamaños de las NPs en las diferentes suspensiones.

Todos los espectros muestran la resonancia plasmónica característica de NPs esféricas de Ag en 400 nm aproximadamente. A pesar de que parecen muy similares, el pequeño desplazamiento al rojo (396 a 399 nm) en la posición de pico se explica mediante la existencia de un pequeño recubrimiento de óxido sobre las NPs, de forma similar a lo discutido en el caso de los coloides en agua (Sección 4. 3. 1.) y en st (Sección 4. 3. 2.). En el recuadro de la Figura 4.22 se observan las curvas de distribución de tamaños con radios modales externos de 1,2 nm para ambas energías de la síntesis mediante FLASiS y de 1,1 nm para la síntesis química.



**Figura 4.22:** Espectros de extinción experimentales normalizados junto con los ajustes teóricos de las suspensiones coloidales de NPs de Ag recién preparadas, sintetizadas por reducción de sal y FLASiS con energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , en una solución de 1 mM de TSC. El recuadro exhibe las distribuciones log-normales totales de tamaños determinadas del ajuste de los espectros experimentales y una fotografía de los tres coloides.

Para el rango de longitudes de onda  $\lambda > 500$  nm, los espectros correspondientes a FLASiS tienden a valores ligeramente superiores al espectro de síntesis química, que tiende asintóticamente a cero. De igual manera que lo expuesto para el caso de las NPs de Ag en st (Sección 4. 3. 2.), esta diferencia se explica por la presencia de una mínima proporción de estructuras huecas de Ag.

En la Tabla 4.6 se resumen los valores del porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de cada especie de NPs de las diferentes suspensiones coloidales sintetizadas con ambos métodos en 1 mM de TSC. En todos los casos, las NPs simples con radios menores a 5 nm tienen una abundancia relativa superior al 90%, mientras que las abundancias de NPs más grandes son despreciables. Las NPs core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O están presentes en un porcentaje inferior al 10%, con un espesor de recubrimiento modal en el intervalo de 4 % $R$  - 5 % $R$

extendiéndose al 28 % $R$  para 100  $\mu\text{J}$ , hasta 20 % $R$  para 500  $\mu\text{J}$  y hasta 7 % $R$  para la síntesis química.

**Tabla 4.6:** Porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las diferentes especies de NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas en soluciones de 1mM de TSC por FLASiS y por reducción de sal. Los parámetros son determinados mediante OES inmediatamente después de la síntesis.

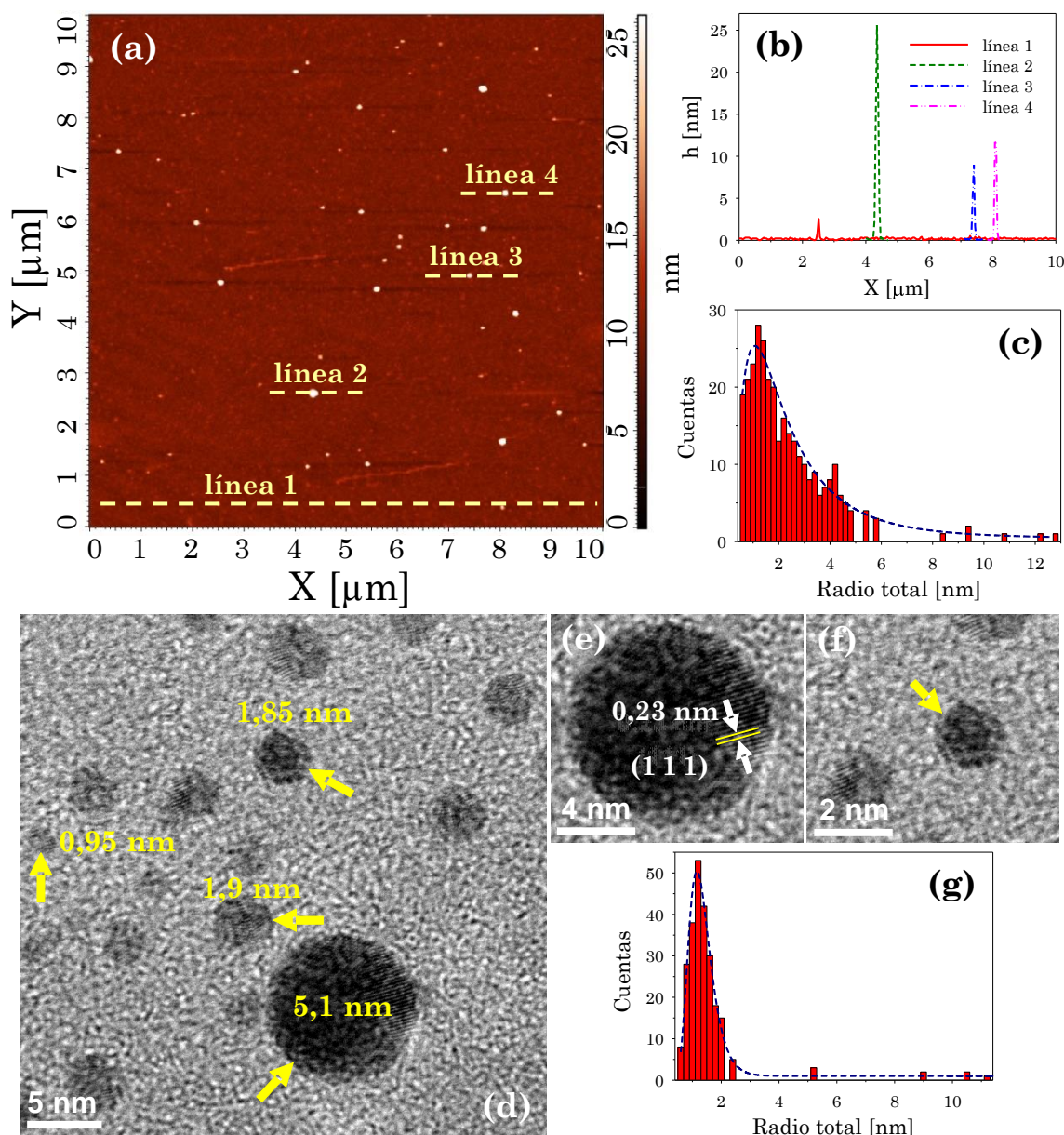
Muestra	Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
100 $\mu\text{J}$	Ag ( $R < 5$ nm)	90,2	$1,15 \times 10^{12}$
	Ag ( $R > 5$ nm)	0,7	$9,98 \times 10^9$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	8,2	$1,18 \times 10^{11}$
	( $R_t - R = 4$ % $R$ )		
	Huecas de Ag	0,9	$2,39 \times 10^{10}$
500 $\mu\text{J}$	Ag ( $R < 5$ nm)	90,4	$3,62 \times 10^{12}$
	Ag ( $R > 5$ nm)	0,4	$1,59 \times 10^{10}$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	8,1	$3,46 \times 10^{11}$
	( $R_t - R = 4,7$ % $R$ )		
	Huecas de Ag	1,1	$2,52 \times 10^{10}$
Síntesis química	Ag ( $R < 5$ nm)	96,5	$8,46 \times 10^{13}$
	Ag ( $R > 5$ nm)	$\sim 0$	$\sim 0$
	Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	3,5	$3,07 \times 10^{12}$
	( $R_t - R = 4$ % $R$ )		

También se observa en la Tabla 4.6 que las muestras obtenidas por FLASiS tienen una mayor contribución de NPs Ag@Ag<sub>2</sub>O que la suspensión coloidal generada por síntesis química. Este hallazgo coincide con el hecho de que, durante la síntesis por FLASiS se producen procesos de oxidación y reducción, responsables del crecimiento del recubrimiento de óxido alrededor de las NPs, como se discutió en secciones anteriores. Además, el método de FLASiS presenta una dispersión de tamaños de NPs más grande, lo que se refleja en la pequeña contribución de NPs de Ag con radios mayores a 5 nm, en comparación con la muestra fabricada por vía química.

#### **4. 3. 3. 2. Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños**

La caracterización morfológica y de tamaño de NPs sintetizadas por ambos métodos se realiza además, de forma independiente utilizando microscopías AFM, TEM y espectroscopía Raman. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las suspensiones coloidales sintetizadas mediante FLASiS con ambas energías (100  $\mu$ J y 500  $\mu$ J), y por vía química.

La Figura 4.23 presenta el análisis AFM y TEM de la suspensión coloidal obtenida por FLASiS con 100  $\mu$ J de energía por pulso en una solución acuosa de 1 mM de TSC. El panel (a) es una imagen AFM escaneada de área 10  $\mu$ m  $\times$  10  $\mu$ m donde se observan NPs esféricas pequeñas aisladas. En el panel (b) se representan los perfiles de altura (diámetros) de NPs seleccionadas al azar incluidas en las líneas 1 a 4, que se encuentran en el intervalo de 2 nm a 25 nm de diámetro. La línea 1 también mide la altura de rugosidad a través de la superficie de la mica, observándose nuevamente una muy buena relación señal/ruido en la medida del perfil de las NPs.



**Figura 4.23:** Análisis AFM y TEM de la suspensión coloidal de NPs de Ag sintetizada por FLASiS en solución de 1 mM de TSC con 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso: (a) imagen AFM escaneada de 10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  de NPs esféricas pequeñas; (b) perfiles de altura de algunas NPs con diámetros exteriores típicos; (c) histograma de radios junto con una curva log-normal (línea de segmentos); (d) imagen TEM de un grupo de NPs de Ag aisladas de radios por debajo de 5 nm aproximadamente; (e) NP de Ag aislada donde se observan los planos de Bragg correspondientes a un espaciado de red de 0,23 nm, indexado al plano (111) de Ag; (f) imagen TEM donde se señala una NP con estructura core-shell; (g) histograma de radios derivado de varias imágenes TEM junto con una distribución log-normal de tamaños (línea de segmentos).

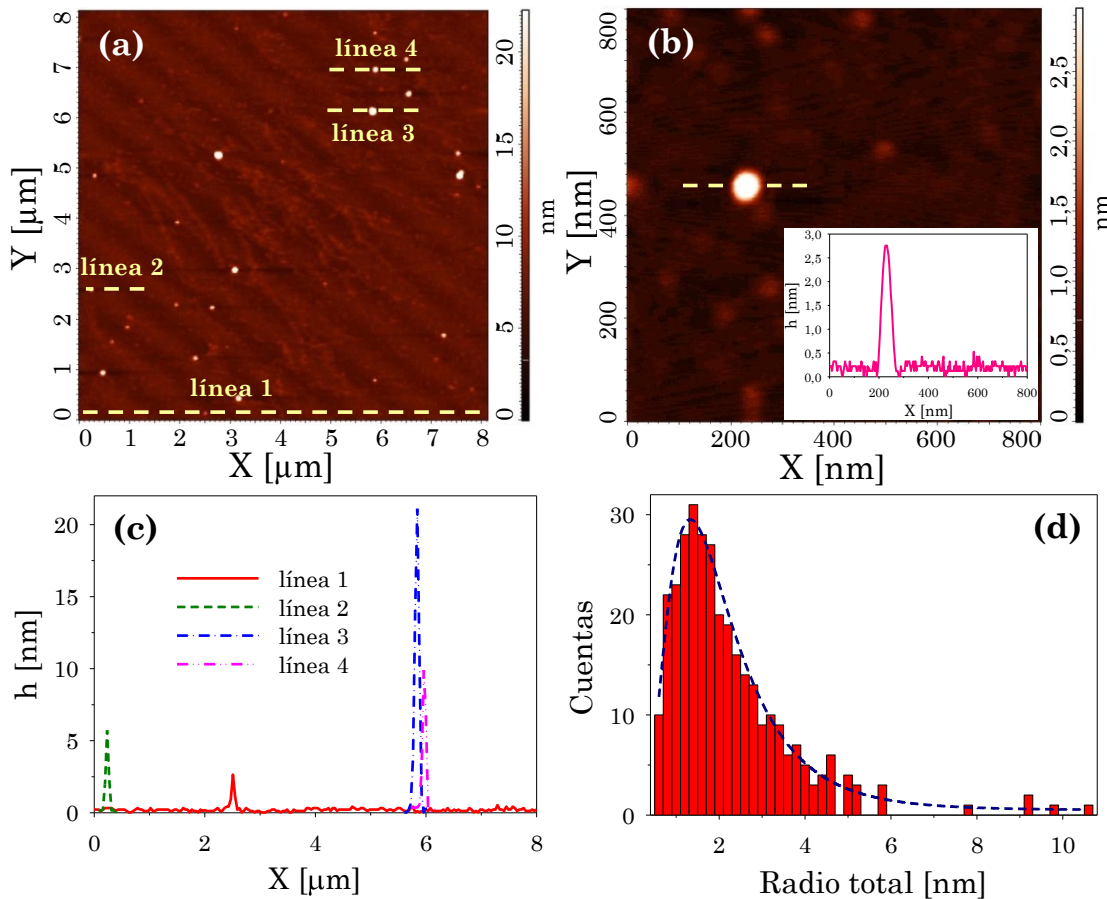
El panel (c) es un histograma de radios de NPs derivado de varias imágenes AFM registrando más de 300 NPs, junto con una curva log-normal de radio modal de 1,2 nm. Se puede ver que hay pocas NPs con radio mayor a 10 nm, tal como la NP medida en la línea 2 (panel (a)). En las imágenes TEM, se observan claramente NPs simples de Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O aisladas. El panel (d) es una imagen TEM de un grupo de NPs de Ag aisladas de radios por debajo de 5 nm. En el panel (e) se muestra una única NP de Ag donde pueden observarse los planos de Bragg correspondientes a un espaciamiento de red de 0,23 nm, indexado al plano (111) para cristales de Ag de FCC. En el panel (f) se señala con una flecha una NP core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O. Finalmente, en el panel (g) se exhibe una distribución log-normal de tamaños con radio modal de 1,2 nm que se ajusta al histograma construido contando NPs sobre varias imágenes TEM.

De estos resultados, se puede indicar que lo encontrado mediante el análisis de microscopías concuerda con lo determinado a partir del análisis desarrollado por OES (Figura 4.22 y Tabla 4.6).

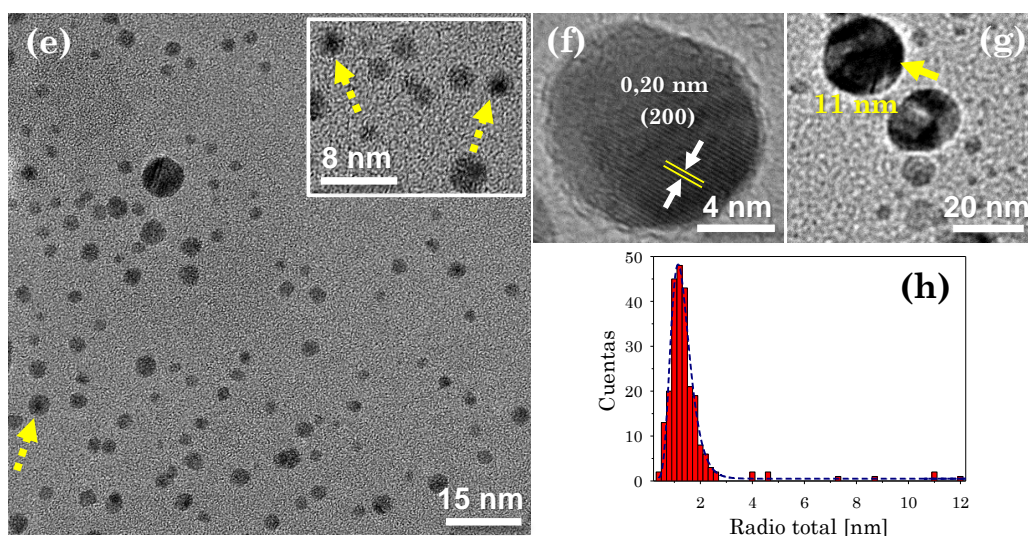
Para el caso de la suspensión coloidal sintetizada con 500  $\mu$ J de energía por pulso en solución acuosa de 1 mM de TSC, los resultados del análisis realizado con AFM y TEM se pueden ver en la Figura 4.24. El panel (a) es una imagen AFM de área escaneada de 8  $\mu$ m  $\times$  8  $\mu$ m donde se muestran NPs aisladas, mientras que el panel (b) es una imagen de 800 nm  $\times$  800 nm de otra región de la muestra que exhibe una NP aislada de 1,3 nm de radio aproximadamente, como se observa en el perfil del recuadro. De manera similar al caso de 100  $\mu$ J, se presentan en el panel (c) los diámetros externos típicos de NPs seleccionadas al azar en las líneas 1 - 4 del panel (a). El panel (d) es el histograma de tamaños obtenido de varias imágenes AFM, el cual se ajusta con una curva log-normal con un radio modal de 1,4 nm. El panel (e) es una vista panorámica TEM de NPs simples y con estructura core-shell aisladas, donde las últimas están señaladas por flechas. En el panel (f) se muestra una imagen de los planos de Bragg de la red cristalina

espaciados 0,20 nm. Los planos se identifican como el cristal (200) FCC de Ag. El panel (g) presenta una imagen TEM con una NP esférica de radio de 11 nm rodeada de otras de menor tamaño con radios entre 1 nm y 2 nm. Estas NPs más pequeñas están presentes en el coloide en una mayor proporción respecto a las NPs más grandes, ocasionando que el histograma de tamaños en el panel (h) tenga un radio máximo entre 1 nm y 2 nm, el cual se ajusta mediante una curva log-normal con un radio modal de 1,2 nm.

Es interesante observar que las distribuciones de tamaño derivadas del análisis de AFM (Figura 4.23 (c) y Figura 4.24 (d)) y TEM (Figura 4.23 (g) y Figura 4.24 (h)), tanto para 100  $\mu$ J como para 500  $\mu$ J, están en buen acuerdo con los resultados obtenidos por OES (Figura 4.22). Donde es notable que la consideración de estructuras simples y core-shell en el cálculo de la extinción a partir de la teoría de Mie sea apoyada por su observación directa en imágenes AFM y TEM.

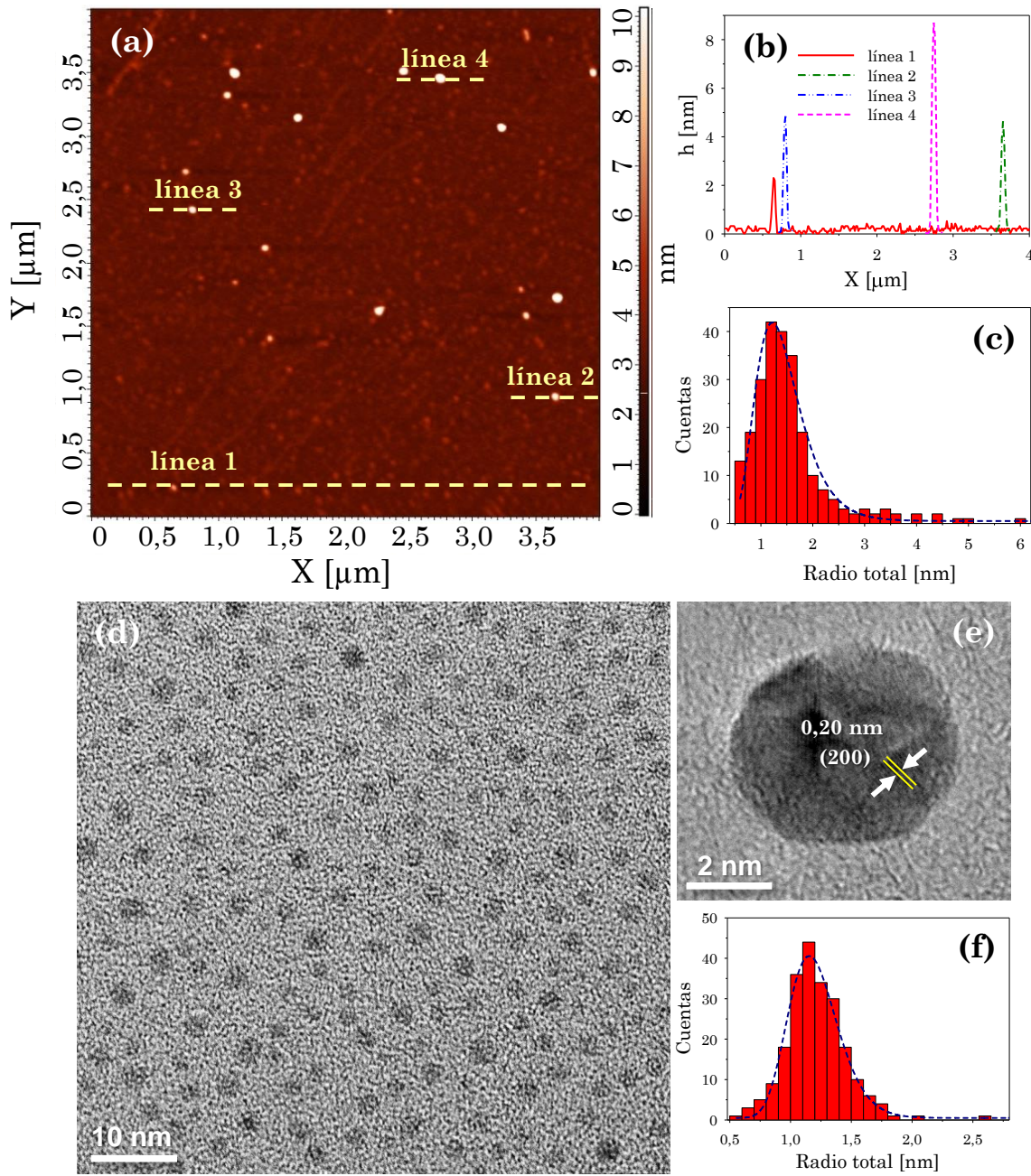






**Figura 4.24:** Imágenes AFM y TEM de la suspensión coloidal de NPs de Ag sintetizada por FLASIS en solución de 1 mM de TSC con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso: (a) imagen AFM de NPs aisladas; (b) imagen AFM de una NP individual de 1,3 nm de radio aproximadamente como se muestra en el perfil del recuadro; (c) perfiles de altura de NPs con diámetros exteriores típicos seleccionadas al azar del panel (a); (d) histograma de radios junto con una curva log-normal (línea de segmentos); (e) imagen TEM de NPs simples y core-shell aisladas. En el recuadro se observan con más detalle las NPs core-shell. (f) Planos de Bragg de la red cristalina de NPs de Ag; (g) imagen de algunas NPs aisladas con un par de alrededor de 11 nm de radio junto con otras de menor tamaño; (h) histograma de radios junto con un ajuste log-normal de tamaños (línea de segmentos).

A continuación se muestra un análisis similar de AFM y TEM para el caso de la síntesis de suspensiones coloidales de NPs de Ag realizada por vía química con fines comparativos. La Figura 4.25 (a) presenta una imagen AFM de un área escaneada de  $4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$  de NPs individuales que exhiben tamaños esperados. Algunas NPs son mostradas en las líneas 1 - 4 cuyos perfiles de altura se pueden ver en el panel (b). El panel (c) es un histograma de radios construido a partir de varias imágenes AFM adquiridas en diferentes zonas de la muestra, y su ajuste log-normal tiene un radio modal de 1,2 nm. En los paneles (d) y (e) se observan imágenes TEM características de estas NPs. El panel (d) es una vista panorámica de una parte de la muestra, donde se pueden ver NPs esféricas aisladas con radios entre 0,5 nm y 2 nm.



**Figura 4.25:** Imágenes AFM y TEM de la suspensión coloidal de NPs de Ag sintetizada por el método de reducción de sal en solución de 1mM de TSC; (a) imagen AFM de NPs aisladas; (b) perfiles de altura de algunas NPs señaladas por las líneas 1 - 4 en el panel (a); (c) histograma de radios junto con su ajuste log-normal (línea de segmentos); (d) imagen TEM de NPs de Ag aisladas; (e) NP esférica simple donde se aprecia la separación de los planos de Bragg de 0,20 nm, consistente con el plano (200) de una estructura cristalina de Ag FCC; (f) histograma de los radios junto con su ajuste log-normal (línea de segmentos) obtenido del muestreo de varias imágenes TEM como la exhibida en el panel (d).

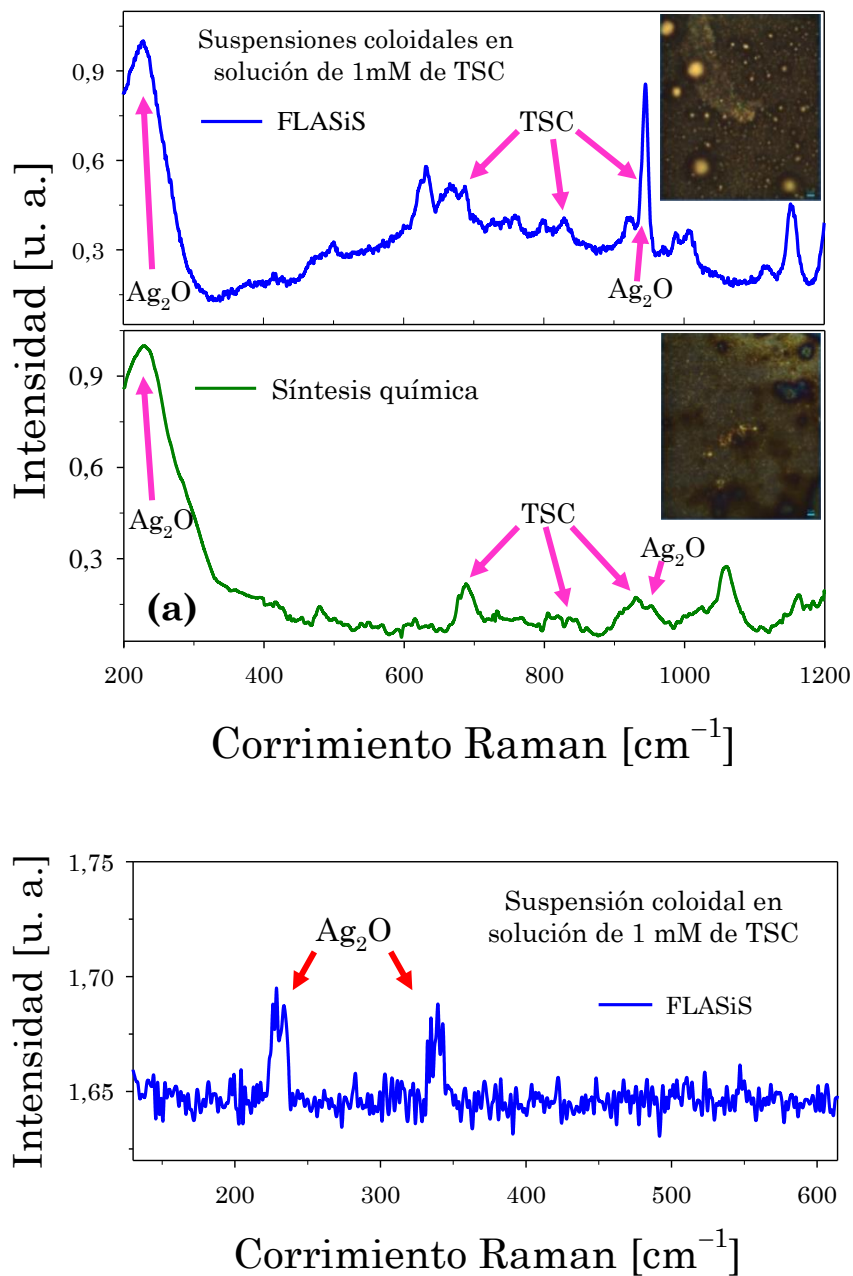
El panel (e) contiene una sola NP pequeña que presenta el patrón de planos atómicos, indicando su naturaleza altamente cristalina. La distancia interplanar determinada es de 0,20 nm, que coincide con el plano (200) para la Ag FCC, tal como se identifica para las muestras obtenidas mediante FLASiS. El panel (f) muestra la distribución log-normal de tamaños con un radio modal de 1,2 nm, que ajusta al histograma de radios obtenido a partir de varias imágenes TEM.

Como en el caso de las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS, existe una buena concordancia entre las distribuciones de tamaños obtenidas por AFM (Figura 4.25 (c)), TEM (Figura 4.25 (f)) y OES (Figura 4.22) para los coloides obtenidos por vía química.

#### 4. 3. 3. 3. Análisis de espectroscopía y micro-espectroscopía Raman

Con el fin de determinar la presencia de especies oxidadas de Ag y la interacción de las NPs con el TSC en los coloides sintetizados, se realizan medidas de espectroscopía y micro-espectroscopía Raman. El panel (a) de la Figura 4.26 muestra los espectros Raman de la suspensión coloidal generada por FLASiS (panel superior) y por vía química (panel inferior), ambas en solución de 1 mM de TSC. En los recuadros se observan fotografías del área medida para cada coloide. Los espectros presentados de la síntesis por FLASiS son equivalentes para ambas energías estudiadas (100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ ). En las medidas de ambas síntesis se observan bandas en 240  $\text{cm}^{-1}$  y 940  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a modos Raman de estiramiento/flexión típicos de Ag-O en la molécula de  $\text{Ag}_2\text{O}$  [184]. Además, los espectros Raman, particularmente el que corresponde a la muestra sintetizada por FLASiS, revelan una notable estructura Raman con picos en 685  $\text{cm}^{-1}$ , 826  $\text{cm}^{-1}$  y 945  $\text{cm}^{-1}$ , sugiriendo una interacción sustancial del ion de TSC con la superficie metálica [197, 198]. De acuerdo a la literatura, el espectro Raman

de FLASiS presenta características similares a las estudiadas por Vinodagrova *et al.* [199] en el refuerzo SERS de NPs de Ag con TSC.



**Figura 4.26:** (a) Espectros Raman de la suspensión coloidal de NPs de Ag en solución de 1mM de TSC obtenida por FLASiS (panel superior) y por síntesis química (panel inferior). (b) Espectro Raman de la suspensión coloidal de NPs de Ag en solución de 1 mM de TSC obtenida por FLASiS.

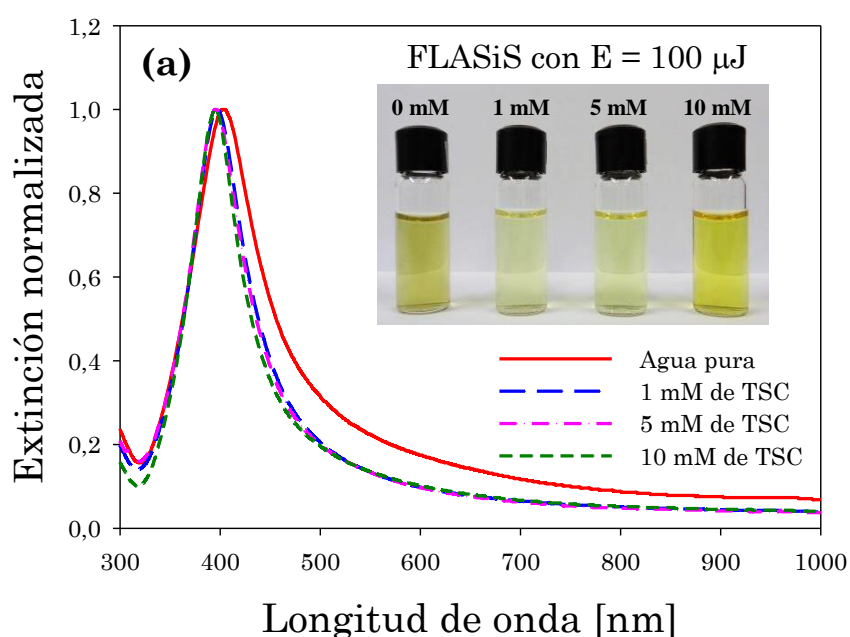
Para verificar si la oxidación de las NPs se produce durante el proceso de secado en la preparación de la muestra para la medida de micro-espectroscopía Raman o si se encuentra *in situ* en el coloide mismo, se realiza un análisis de espectroscopía Raman directamente sobre la suspensión coloidal usando el montaje experimental descrito en la Sección 3. 3. 1. En el panel (b) de la Figura 4.26 se presenta el espectro Raman registrado *in situ* en el coloide inmediatamente después de la fabricación. Los corrimientos Raman en  $230\text{ cm}^{-1}$  y  $340\text{ cm}^{-1}$ , asignados a las vibraciones de estiramiento de la molécula de  $\text{Ag}_2\text{O}$  [184] son fácilmente detectados, corroborando nuevamente la presencia de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en las suspensiones coloidales sintetizadas. Por lo tanto, se comprueba independientemente que la oxidación de las NPs ocurre en el proceso de síntesis de los coloides, obteniendo un buen acuerdo con los resultados provistos por OES.

En resumen, el análisis morfológico y de composición realizado hasta este punto, mediante las técnicas de OES, AFM, TEM y espectroscopía Raman para las suspensiones coloidales preparadas por síntesis química y FLASiS producen NPs de estructuras simples de Ag y core-shell  $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$  con tamaños similares. Mientras que mediante FLASiS se generan además NPs con estructura hueca de Ag. Por su parte, la espectroscopía y micro-espectroscopía Raman reveló la interacción del ion citrato con la superficie de las NPs, confirmando así la adsorción de la molécula a la superficie de las mismas.

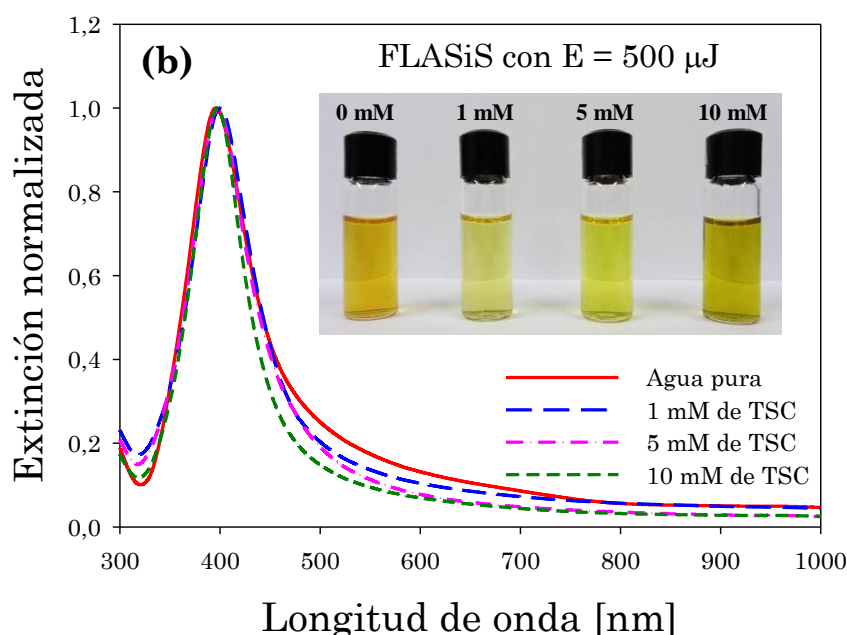
#### 4. 3. 3. 4. Influencia de la concentración de TSC en el tamaño y las características plasmónicas de las NPs de Ag sintetizadas por FLASiS

En esta Sección se estudia la influencia de la concentración de TSC en los espectros de extinción de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS para energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ .

La Figura 4.27 exhibe los espectros de extinción experimentales normalizados (panel (a) para 100  $\mu\text{J}$  y panel (b) para 500  $\mu\text{J}$ ) para tres concentraciones de TSC (1 mM, 5 mM y 10 mM), registrados inmediatamente después de la síntesis, junto con un espectro de agua pura (0 mM de TSC) para su comparación. Los recuadros muestran fotografías de los cuatro frascos de vidrio que contienen los coloides recién preparados correspondientes a los espectros experimentales mostrados.



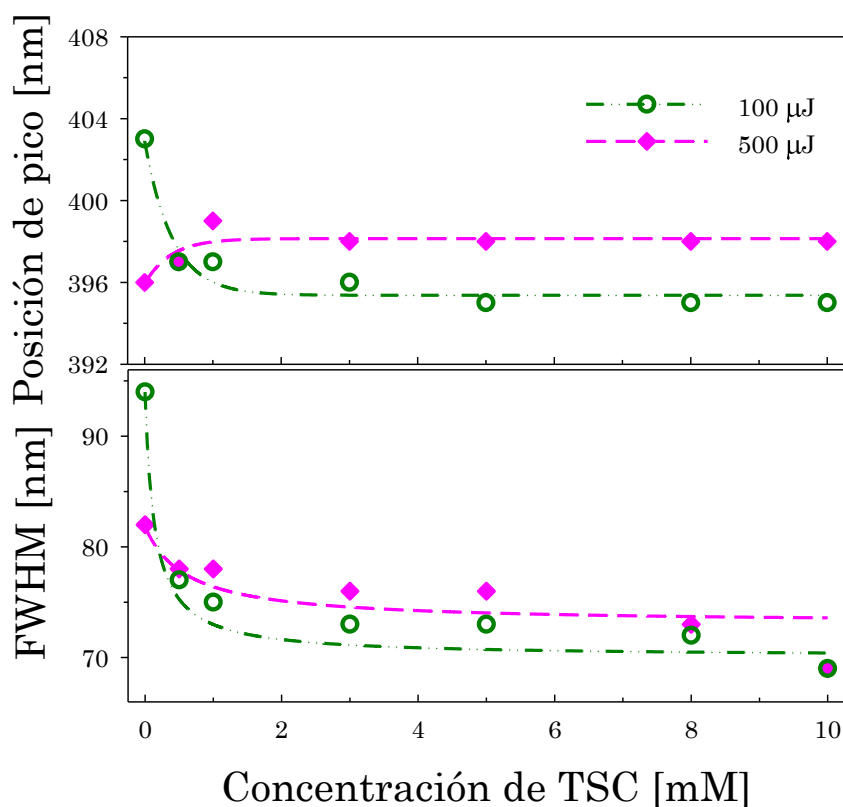




**Figura 4.27:** Espectros de extinción experimentales normalizados de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASIS empleando diferentes concentraciones de TSC y energías de: (a) 100  $\mu\text{J}$  y (b) 500  $\mu\text{J}$ . Las líneas continuas representan espectros de extinción en agua pura para su comparación. Los recuadros son fotografías de los cuatro frascos que contienen los coloides recién preparados correspondientes a los espectros experimentales mostrados.

La Figura 4.28 presenta una curva de la variación de la longitud de onda de la posición del pico (panel superior) y del FWHM (panel inferior) de la resonancia plasmónica en función de la concentración de TSC, para ambas energías. Las líneas que unen los puntos son dibujadas para favorecer una mejor visualización de la tendencia general, observándose fácilmente que existe una región transitoria para la concentración de TSC inferior a 2 mM, seguida por un régimen estacionario para concentraciones mayores a 2 mM. Es interesante notar dos diferencias importantes en este comportamiento: en primer lugar, el pico de la resonancia plasmónica para 500  $\mu\text{J}$  en agua pura (0 mM TSC) se localiza en 396 nm (lo que corresponde a NPs de Ag simples), mientras que para 100  $\mu\text{J}$  se encuentra en una longitud de onda mayor (403 nm). Este corrimiento de la resonancia plasmónica es un indicativo del crecimiento de un recubrimiento de  $\text{Ag}_2\text{O}$

sobre las NPs que presenta un índice de refracción mayor al del solvente. En segundo lugar, para las dos energías por pulso se observa un corrimiento diferente de la resonancia plasmónica, lo que significa que están presentes distintos porcentajes de espesores de recubrimiento de óxido para las diferentes concentraciones de TSC.



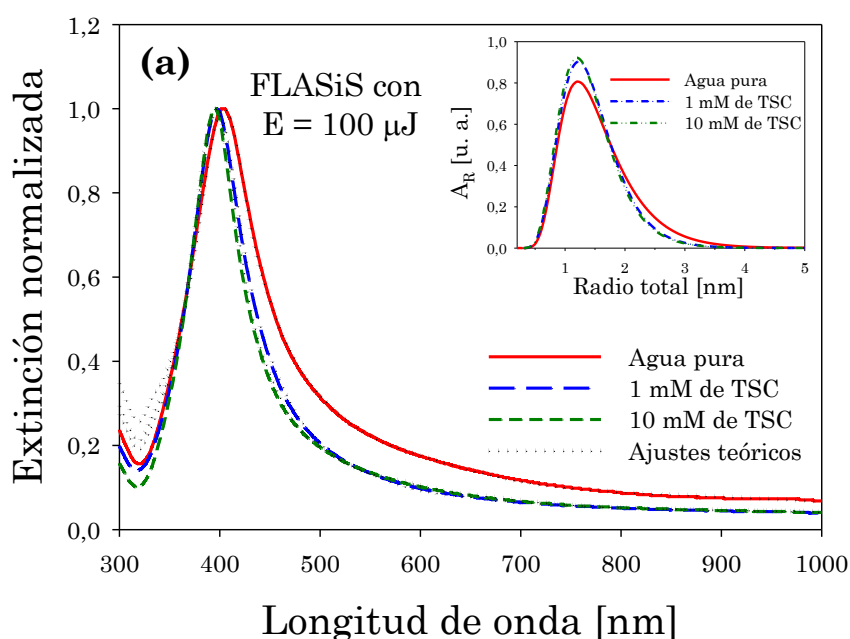
**Figura 4.28:** Posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica en función de la concentración de TSC de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas mediante FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso.

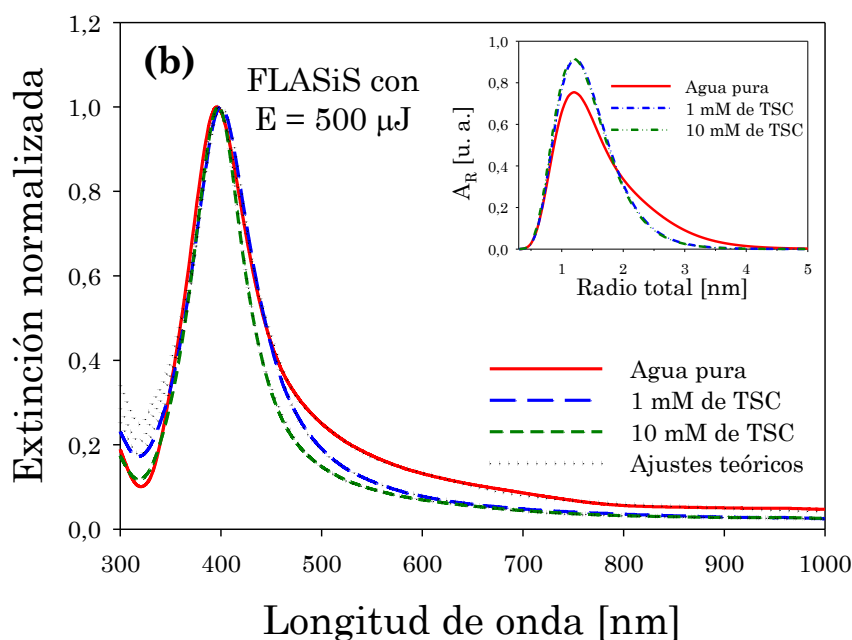
Un resultado significativo que se puede señalar es que el aumento de la concentración de TSC produce un desplazamiento al azul de la posición de la resonancia plasmónica respecto a los espectros de los coloides sintetizados en agua pura con 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, mientras que, para el caso de 500  $\mu\text{J}$  se ve un corrimiento al rojo con este mismo aumento de la concentración de TSC. Esto indica que, en el primer caso, el aumento de



TSC parece producir una disminución del espesor de la capa de óxido en las NPs, sugiriendo que el TSC actúa como un agente de pasivación que inhibe parcialmente el proceso de oxidación. Sin embargo, en el segundo caso el espesor del recubrimiento de óxido en las NPs aumenta hasta un valor estacionario. Estas diferencias se deben a la activación de diferentes mecanismos químicos durante la síntesis por FLASiS, regidos por la cantidad de energía entregada por el campo electromagnético al material ablacionado. Por otro lado, el FWHM disminuye con el aumento de la concentración de TSC, para ambas energías, alcanzando un régimen estacionario por encima de 2 mM.

A través del ajuste teórico del espectro de extinción experimental, se determinan los tamaños y las especies de NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas empleando diferentes concentraciones de TSC. En la Figura 4.29 se muestra el ajuste teórico de los espectros experimentales para ambas energías solamente para concentraciones de 0 mM (agua pura), 1 mM y 10 mM de TSC.





**Figura 4.29:** Espectros de extinción experimentales y ajustes teóricos de las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS en agua pura, 1 mM y 10 mM de concentración de TSC empleando (a)  $100 \mu\text{J}$  y (b)  $500 \mu\text{J}$  de energía por pulso. Las distribuciones log-normal de tamaños determinadas del ajuste de los espectros experimentales se muestran en los recuadros.

Los recuadros presentan las distribuciones log-normales de tamaños que se derivan del proceso de ajuste. Es interesante apuntar que, para ambas energías, las soluciones de TSC tienden a producir una dispersión de tamaños más angosta con el mismo radio modal, lo cual concuerda con el estrechamiento del FWHM en los espectros.

En todos los casos, la distribución total obtenida de cada ajuste de los espectros experimentales de extinción está compuesta por NPs simples de Ag, core-shell  $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{O}$  y huecas de Ag. Para una mejor comparación, la Tabla 4.7 contiene el porcentaje de abundancia relativa y la densidad numérica de las especies de NPs presentes en estas muestras. También se incluye el porcentaje de espesor de óxido más probable sobre las NPs.

**Tabla 4.7:** Porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las especies de NPs presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASIS con energía por pulso de 100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ , en soluciones de 0 mM (agua pura), 1 mM y 10 mM de TSC.

Energía	Muestra	Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
100 $\mu\text{J}$	0 mM	Ag ( $R < 5$ nm)	84,9	$1,81 \times 10^{12}$
		Ag ( $R > 5$ nm)	1,0	$2,13 \times 10^{10}$
		Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	13,1	$2,79 \times 10^{11}$
		( $R_t - R = 5,6 \%R$ )		
		Huecas de Ag	1,0	$2,13 \times 10^{10}$
	1 mM	Ag ( $R < 5$ nm)	90,2	$1,15 \times 10^{12}$
		Ag ( $R > 5$ nm)	0,7	$9,98 \times 10^9$
		Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	8,2	$1,18 \times 10^{11}$
		( $R_t - R = 4 \%R$ )		
		Huecas de Ag	0,9	$2,39 \times 10^{10}$
	10 mM	Ag ( $R < 5$ nm)	92,3	$2,69 \times 10^{12}$
		Ag ( $R > 5$ nm)	0,8	$2,18 \times 10^{10}$
		Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	6,0	$8,13 \times 10^{10}$
		( $R_t - R = 3,5 \%R$ )		
		Huecas de Ag	0,9	$3,04 \times 10^{10}$

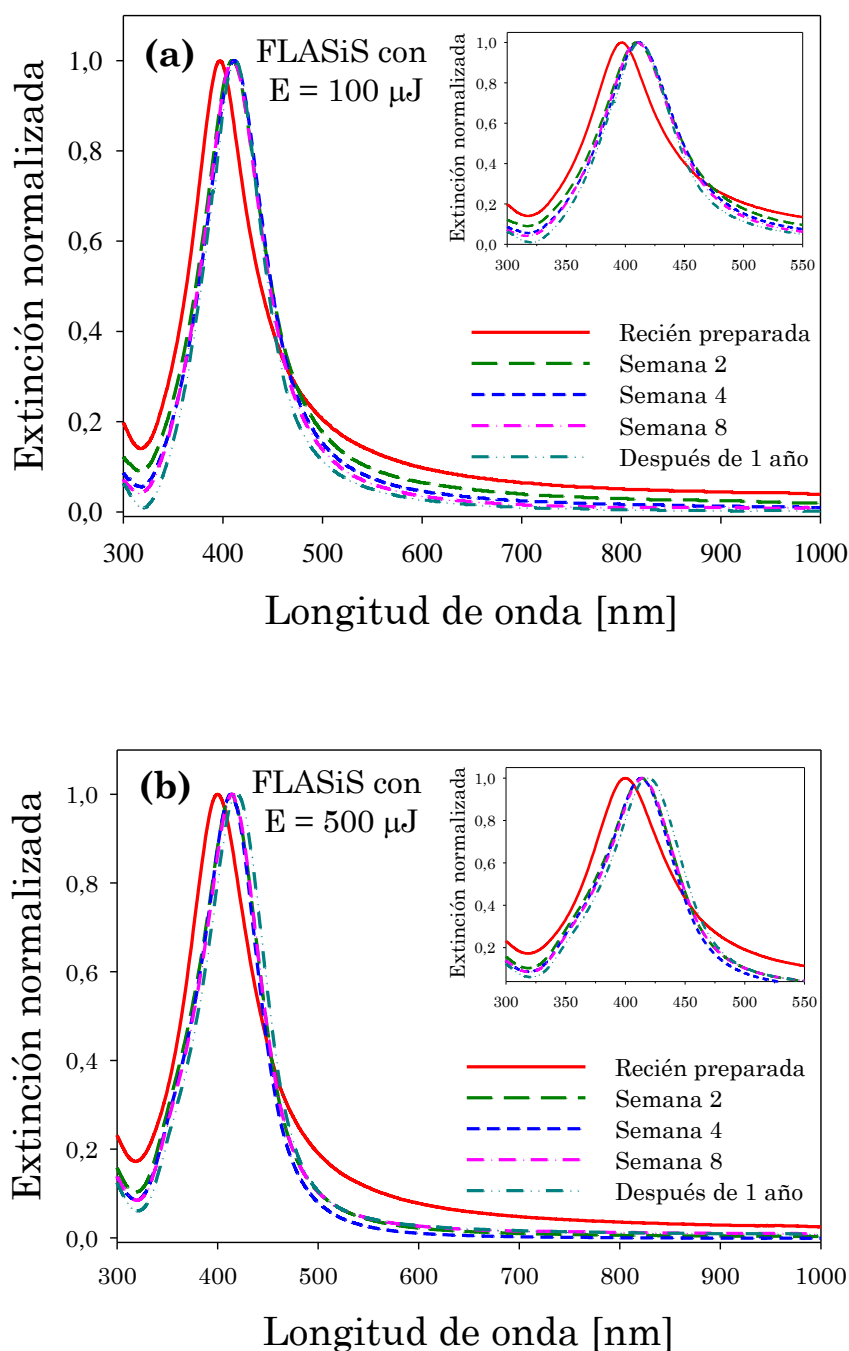
500 $\mu$ J	0 mM	Ag ( $R < 5$ nm)	81,5	$3,01 \times 10^{12}$
		Ag ( $R > 5$ nm)	0,6	$2,20 \times 10^{10}$
		Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	16,7	$6,34 \times 10^{11}$
		( $R_t - R = 3,5 \%R$ )		
	1 mM	Huecas de Ag	1,2	$2,48 \times 10^{10}$
		Ag ( $R < 5$ nm)	90,4	$3,62 \times 10^{12}$
		Ag ( $R > 5$ nm)	0,4	$1,59 \times 10^{10}$
		Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	8,1	$3,46 \times 10^{11}$
		( $R_t - R = 4,7 \%R$ )		
	10 mM	Huecas de Ag	1,1	$2,52 \times 10^{10}$
		Ag ( $R < 5$ nm)	95,3	$3,64 \times 10^{12}$
		Ag ( $R > 5$ nm)	0,5	$1,90 \times 10^{10}$
		Ag@Ag <sub>2</sub> O ( $R < 5$ nm)	3,1	$1,36 \times 10^{11}$
		( $R_t - R = 4 \%R$ )		
		Huecas de Ag	1,1	$2,56 \times 10^{10}$

Del ajuste de los espectros de extinción experimentales se concluye que el aumento en la concentración de TSC produce un incremento de NPs simples y una disminución de NPs core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O en ambas energías. Este comportamiento sugiere que la presencia de TSC provoca una reducción en la generación y crecimiento del recubrimiento de óxido alrededor de las NPs de Ag sintetizadas por FLASiS.

#### **4. 3. 3. 5. Análisis de estabilidad de suspensiones coloidales de NPs de Ag obtenidas por FLASiS y reducción química usando TSC como estabilizador**

Como se mencionó en secciones anteriores, las características espectrales de la resonancia plasmónica dependen de la morfología de las NPs presentes en las suspensiones coloidales. La posición de la resonancia plasmónica depende del tamaño y del grado de oxidación de las NPs, mientras que el FWHM se relaciona con su tamaño medio y el grado de aglomeración. Por lo tanto, mediante el seguimiento de estas características en los espectros de extinción experimentales de los coloides sintetizados, se puede analizar el cambio morfológico de las NPs durante su envejecimiento. De esta manera, se desarrolla el análisis de estabilidad para los coloides estudiados una vez pasadas varias semanas e incluso después de un año de su fabricación. La Figura 4.30 muestra los espectros de extinción experimentales de las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS en soluciones de 1 mM de TSC para ambas energías. Estos espectros se registran en las semanas 0 (recién preparadas), 2, 4, 8 y un año después de la síntesis. Los recuadros presentan una ampliación en la región de la resonancia plasmónica para una mejor observación del desplazamiento del pico de la misma.

Las diferencias más evidentes corresponden a los espectros de los coloides recién preparados y una vez transcurrida la segunda semana, para las dos energías. El corrimiento significativo al rojo en la resonancia plasmónica es indicativo del crecimiento de una capa de óxido alrededor de las NPs. Sin embargo, después de la segunda semana, las variaciones en las características espectrales son apenas perceptibles, lo que sugiere que las NPs en las suspensiones coloidales son morfológicamente estables, que no muestran un aumento en la oxidación ni algún tipo de aglomeración.

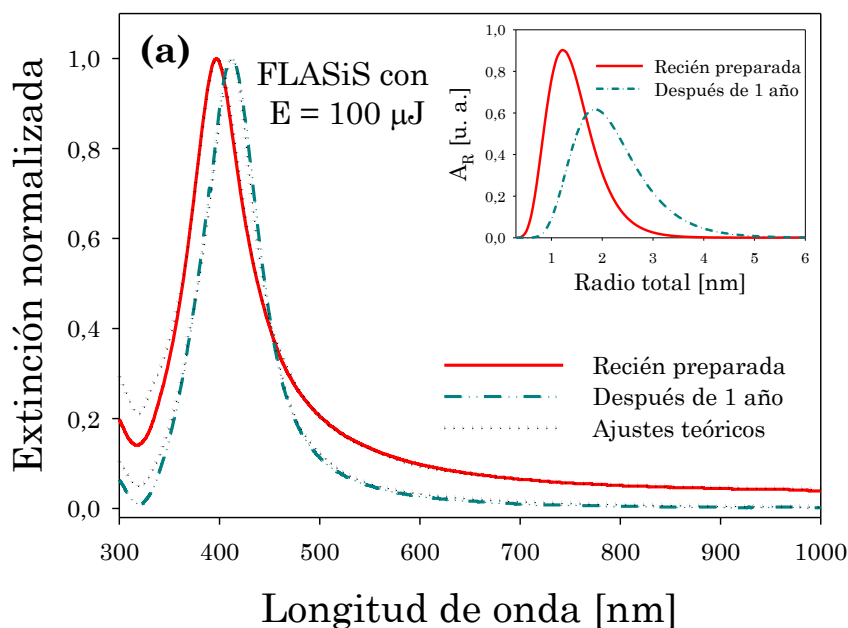


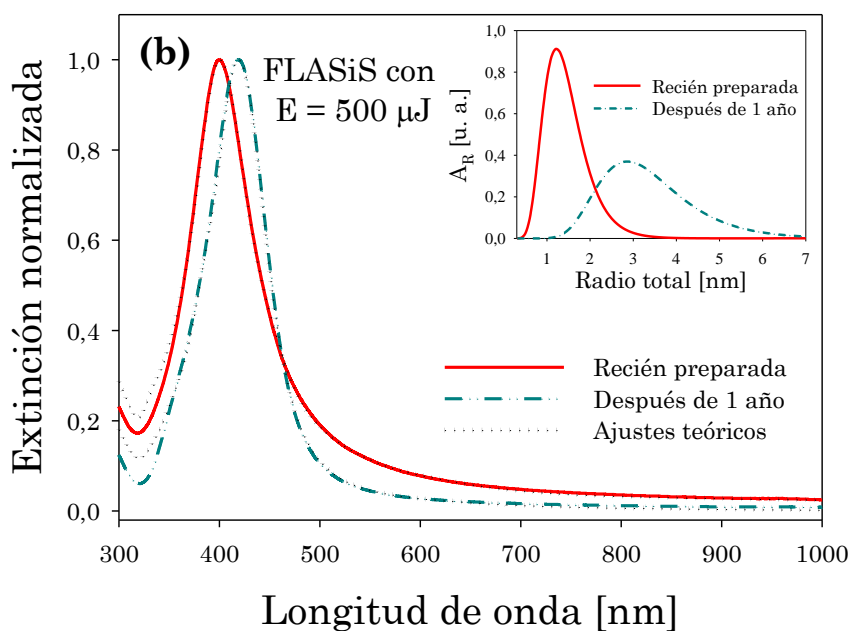
**Figura 4.30:** Espectros de extinción experimentales de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS en solución de 1 mM de TSC registrados en diferentes semanas y después de un año para: (a)  $100 \mu\text{J}$  y (b)  $500 \mu\text{J}$ . Los recuadros muestran una ampliación en la región de la resonancia plasmónica.

También, es interesante observar que incluso después de un año, las suspensiones coloidales todavía muestran una clara resonancia plasmónica

sin signos de aglomeración. El ajuste del espectro de extinción correspondiente a las muestras de un año de envejecimiento permite determinar el tamaño y grado de oxidación de las NPs. La Figura 4.31 presenta los ajustes teóricos óptimos para las suspensiones coloidales recién preparadas y después de transcurrido un año para energías por pulso de 100  $\mu\text{J}$  (a) y 500  $\mu\text{J}$  (b), a partir de los cuales se pueden obtener las distribuciones log-normal de tamaños (ver recuadros) de las NPs presentes. Estas curvas muestran que después de un año, los radios modales de las NPs aumentan de 1,2 nm a 2 nm o 3 nm y la distribución de tamaño se ensancha.

A partir de los ajustes teóricos de los espectros de extinción experimentales, se determina un crecimiento en los tamaños de las NPs simples de Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O, así como un aumento en la abundancia de estas últimas debido al envejecimiento de los coloides. Este aumento de la abundancia de las NPs core-shell respecto a las muestras recién preparadas se debe a la oxidación de las NPs por estar expuestas a un ambiente acuoso.



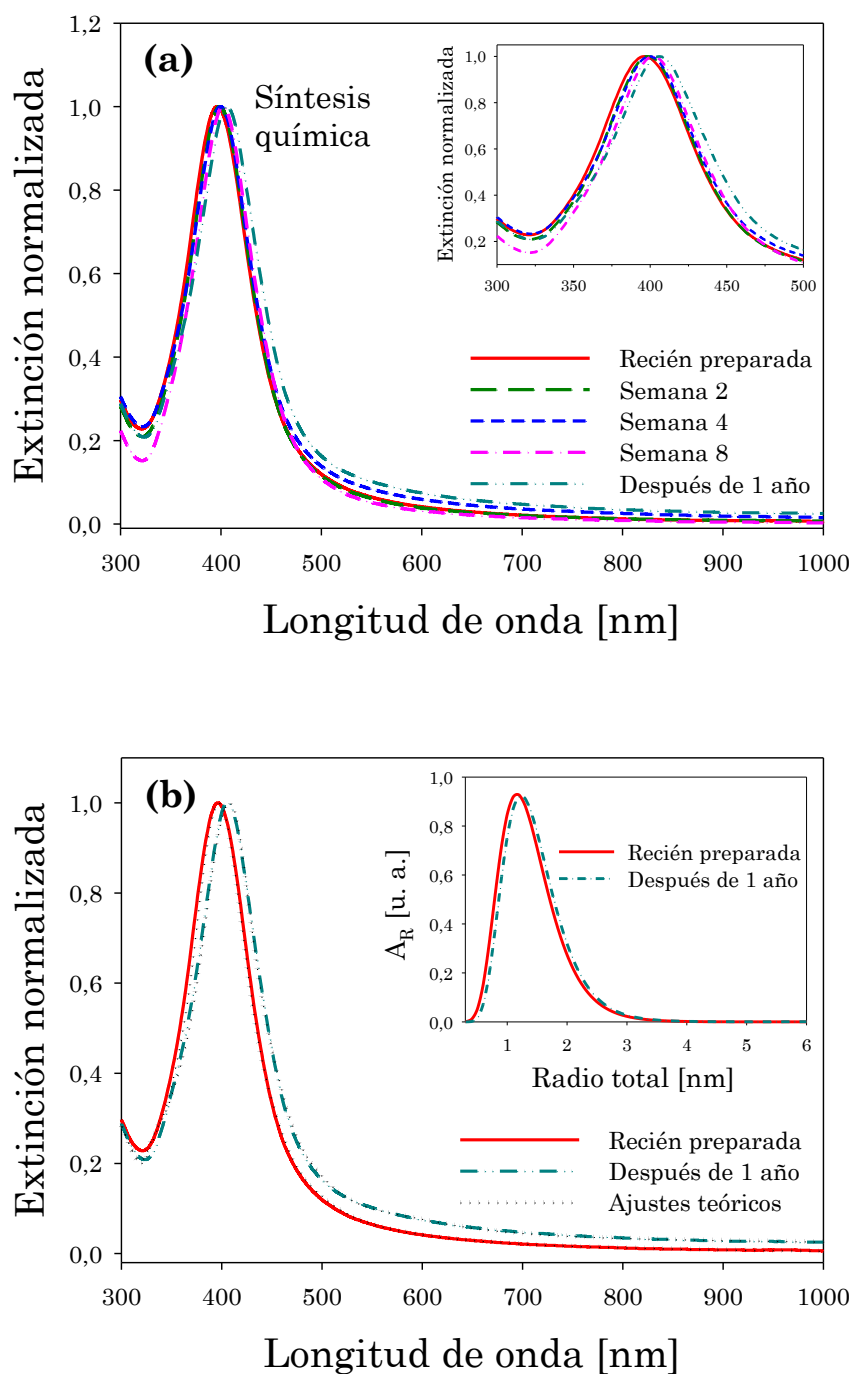


**Figura 4.31:** Espectros de extinción experimentales y ajustes teóricos de las suspensiones coloidales recién preparadas y después de un año de su fabricación, obtenidas por FLASiS en solución de 1 mM de TSC con: (a) 100  $\mu\text{J}$  y (b) 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso. El recuadro muestra las distribuciones log-normal de tamaños empleadas para el ajuste de los espectros experimentales.

Para la energía por pulso de 100  $\mu\text{J}$ , las NPs aumentan su radio modal de 1,2 nm a 1,9 nm y el intervalo de óxido de 4 %R - 28 %R a 8 %R - 39 %R. Incrementos similares se determinan para el caso de 500  $\mu\text{J}$ , donde el radio modal de las NPs cambia de 1,2 nm a 2,9 nm, y el intervalo de la capa de óxido de 4 %R - 20 %R a 11 %R - 35 %R.

A fines comparativos, se lleva a cabo un experimento similar de estabilidad a largo plazo para coloides sintetizados por vía química en solución de 1 mM de TSC. La Figura 4.32 (a) muestra los espectros de extinción experimentales monitoreados durante la segunda, cuarta y octava semana, así como después de un año de su fabricación. En el recuadro se observa una ampliación de la región de la resonancia plasmónica, donde se pueden ver cambios insignificantes incluso después de un año de la síntesis, demostrando una buena estabilidad.



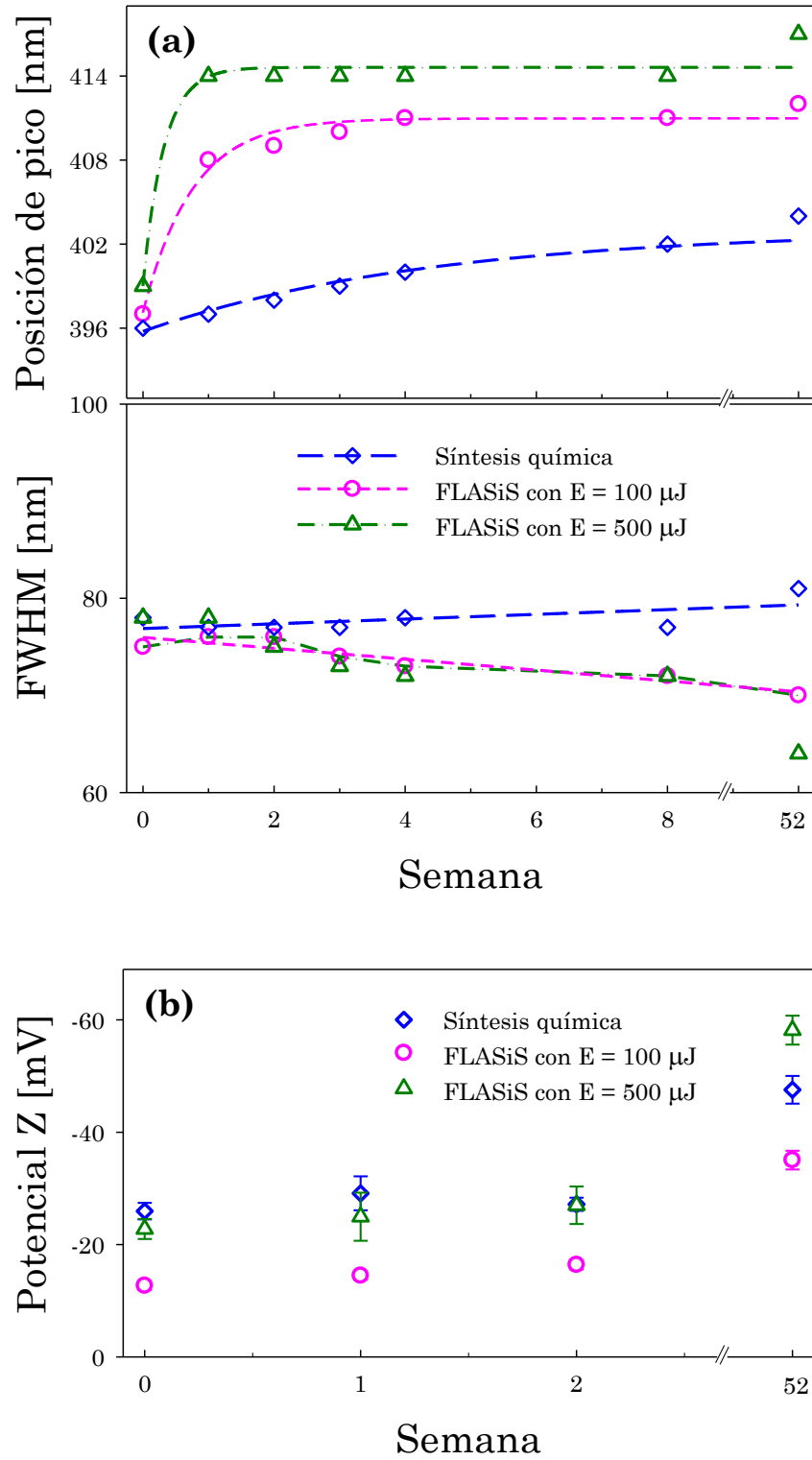


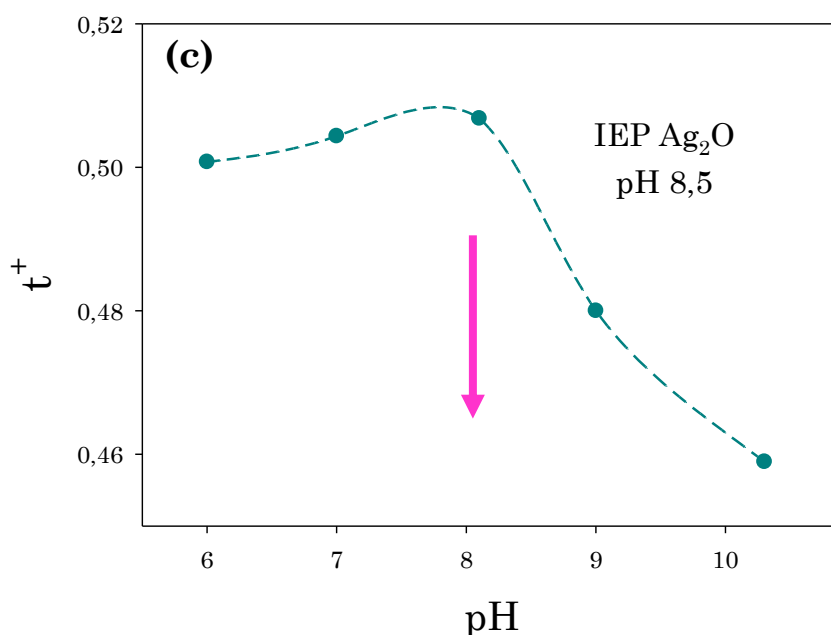
**Figura 4.32:** (a) Espectros de extinción experimentales de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por vía química en solución de 1mM de TSC, registrados en diferentes tiempos de envejecimiento. El recuadro presenta una ampliación en la región de la resonancia plasmónica. (b) Espectros de extinción experimentales y ajustes teóricos para los coloides recién preparados y después de un año de su síntesis. El recuadro muestra la distribución log-normal de tamaños que ajusta a los espectros experimentales.

Para corroborar este comportamiento, en la Figura 4.32 (b) se exhiben los espectros de extinción experimentales de un coloide recién preparado y después de transcurrido un año, junto con los ajustes teóricos correspondientes basados en las distribuciones log-normales de tamaños que se representan en el recuadro. Se puede notar que existe muy poca diferencia entre los espectros, enseñando insignificantes cambios morfológicos de las NPs. El radio modal para la muestra recién preparada es de 1,1 nm mientras que para la muestra de un año es de 1,2 nm.

Con el fin de estudiar en profundidad la estabilidad de las suspensiones coloidales sintetizadas por ambos métodos, se mide la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica para cada espectro experimental inmediatamente después de la síntesis y durante varias semanas durante un año. Estos resultados se presentan en la Figura 4.33 (a) para los coloides generados por ruta química y FLASiS, para ambas energías, en solución de 1 mM de TSC. El desplazamiento de la resonancia plasmónica (panel superior) y el comportamiento del FWHM (panel inferior) de los espectros de extinción experimentales se representan mediante símbolos geométricos, las líneas se dibujan para tener una guía visual de la evolución de ambos parámetros.

A partir de las curvas del recuadro superior en el panel (a), se puede ver que, como regla general para ambos métodos de síntesis, la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo pero a diferentes tasas. Para el caso de FLASiS considerando ambas energías, la resonancia plasmónica alcanza el régimen de saturación a la segunda semana (tasa rápida). Por otro lado, los coloides producidos por vía de reducción de sal, parecen alcanzar la saturación más allá del año (tasa lenta). Sin embargo, se debe tener en cuenta que el desplazamiento al rojo para las muestras preparadas por FLASiS abarca un rango de longitud de onda más grande (396 nm a 414 nm) que el de las muestras de síntesis química (396 nm a 401 nm).





**Figura 4.33:** (a) Posición del pico (panel superior) y FWHM (panel inferior) de la resonancia plasmónica de los espectros de extinción experimentales para los coloides preparados por síntesis química y FLASiS (ambos en solución de 1 mM de TSC) en función de las semanas transcurridas. (b) Determinación del potencial zeta de las mismas suspensiones coloidales preparadas por ambos métodos de síntesis en función de las semanas transcurridas. (c) Número de transporte ( $t^+$ ) en función del pH para la determinación del IEP.

El FWHM muestra un régimen muy estable para el método de reducción de sal durante un año, mientras que para las muestras obtenidas por FLASiS presenta una disminución, producida por un ligero estrechamiento de la resonancia plasmónica.

Para evaluar la estabilidad de las suspensiones coloidales por un método independiente, se realizan mediciones del potencial zeta como se exhibe en la Figura 4.33 (b). Dado que el  $\text{Ag}_2\text{O}$  crece alrededor de las NPs, se determina su punto isoeléctrico (IEP), siguiendo la metodología indicada por Torres Sánchez *et al.* [200], para un  $\text{pH} = 8,5$  (Figura 4.33 (c)). Este valor de IEP indica una prevalencia de cargas superficiales positivas por debajo del  $\text{pH} = 8,5$ , y negativas por encima del mismo para partículas core-shell  $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$ . Por lo tanto, para el  $\text{pH} = 7,0$  (normal) de las suspensiones

coloidales, se produce una interacción electrostática debida a las cargas negativas del TSC. Los coloides obtenidos por reducción química de sal y por FLASiS con 500  $\mu\text{J}$  muestran valores negativos muy similares de potencial zeta a lo largo de las primeras semanas, mientras que para aquellas obtenidas por FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  presentan valores un poco más pequeños. Esto sugiere que el comportamiento es proporcional a la densidad numérica de partículas y a la abundancia de recubrimientos de óxido mostrada en la Tabla 4.6. Sin embargo, después de transcurrido un año aparece un aumento del potencial zeta negativo en los coloides obtenidos por FLASiS, lo que indica una acumulación progresiva de iones cargados negativamente alrededor de las NPs. Este hecho se atribuye al leve proceso de oxidación que atraviesan las NPs generando atracción eléctrica de cargas negativas de larga duración del TSC, alcanzando así valores de potenciales zeta de  $-50\text{ mV}$  a  $-60\text{ mV}$ . Estos resultados coinciden con los reportados por Zamiri *et al.* [174].

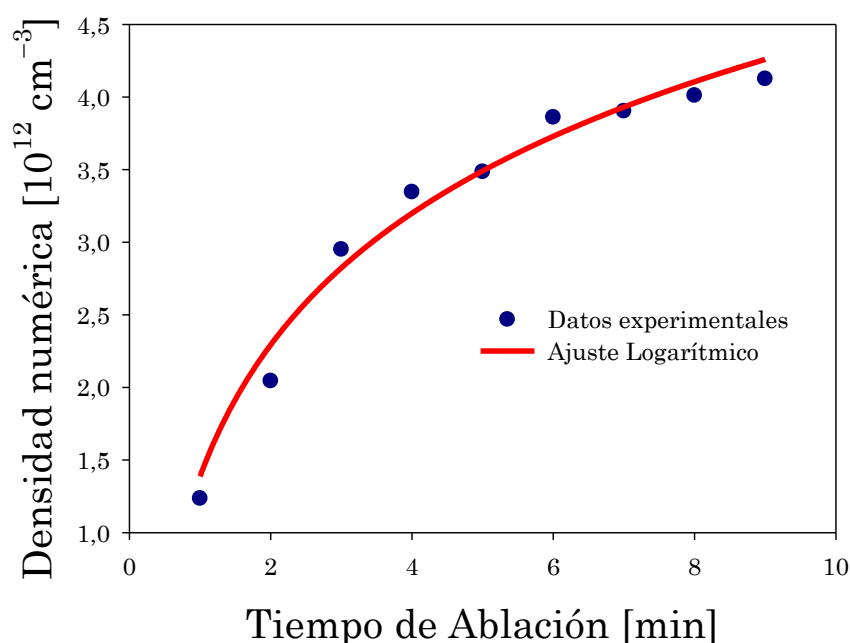
Las propiedades de biocompatibilidad y la buena estabilidad que presentan los coloides generados por FLASiS, considerada como técnica “verde”, pueden impulsar su uso como aditivo antimicrobiano a largo plazo en películas, pinturas antimicóticas y compuestos antibacterianos.

#### 4. 4. Concentración de NPs en función del tiempo de ablación

A partir de la expresión obtenida para la densidad numérica de las NPs presentes en las suspensiones coloidales (Ec. 4.11), se determina la tasa de fabricación de NPs de Ag mediante FLASiS con 500  $\mu\text{J}$  en función del tiempo de ablación.

En la Figura 4.34 se observa que a partir del minuto 6 de ablación, la suspensión coloidal comienza a saturarse, disminuyendo la producción de

material ablacionado, es decir que la tasa de generación de NPs alcanza un valor estacionario. Esto se debe a que, transcurrido un cierto tiempo, las NPs ya sintetizadas empiezan a absorber y dispersar luz del láser impidiendo que llegue suficiente energía al blanco metálico e inhibiendo el proceso de ablación.



**Figura 4.34:** Densidad numérica de NPs de Ag presentes en las suspensiones coloidales sintetizadas por FLASiS con  $500 \mu\text{J}$  en función del tiempo de ablación.

Con el análisis teórico implementado y las medidas experimentales espectroscópicas y microscópicas realizadas, se logra caracterizar las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS. El método de ajuste desarrollado permite caracterizar los coloides haciendo uso de una mayor estadística y sin alteraciones estructurales de la muestra, además los resultados de las técnicas complementarias usadas están en acuerdo con lo determinado por el ajuste de los espectros obtenidos por OES.

Por otro lado, se observa que con la inclusión de tensioactivos biocompatibles se logra resolver el impedimento de baja estabilidad de estos

sistemas nanoestructurados. Esto último es un resultado muy importante ya que tiene aplicaciones directas sobre múltiples campos en la ciencia básica y aplicada.





## Capítulo 5

# Caracterización de suspensiones coloidales de NPs metálicas magnéticas

En los últimos años, uno de los temas más activos en nanotecnología es la síntesis, caracterización y funcionalización de NPs magnéticas. El interés en este tipo de NPs se debe a sus amplias aplicaciones en áreas de diagnóstico y terapia en biomedicina [44–46], como agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética (MRI) [47], para administración de fármacos [48], como catalizadores [35, 49], en almacenamiento de información [35], entre otras.

En este Capítulo se caracterizan experimental y teóricamente las suspensiones coloidales de NPs Ni y de Fe sintetizadas mediante FLASiS empleando diferentes medios líquidos y energías por pulso.

El análisis de la distribución de tamaño, la estructura y las características espectrales de las NPs de Ni obtenidas por FLASiS en n-heptano y agua, utilizando 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, se llevó a cabo empleando diferentes técnicas independientes, como OES, AFM, TEM y difracción de electrones (ED), que proporcionan información complementaria e interrelacionada. La microscopía AFM permite determinar la forma esférica y la distribución de tamaño de las NP en los coloides obtenidos,

mientras que TEM provee el conocimiento sobre la forma, la estructura y la distribución de tamaño. ED permite la identificación de las diferentes composiciones (metal y óxido metálico), así como su fase cristalográfica. Por otro lado, OES brinda información relacionada con la distribución de tamaño, estructura, configuración y composición de las muestras coloidales. Finalmente, las propiedades magnéticas de los coloides de NPs de Ni fueron estudiadas mediante medidas de VSM.

Para el caso de las NPs de Fe, se estudiaron las características ópticas, magnéticas y estructurales de los coloides sintetizados por FLASiS, con 70  $\mu\text{J}$ , 300  $\mu\text{J}$  y 700  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, en cuatro medios diferentes: agua, una solución acuosa de TSC, acetona y etanol. Las características ópticas se analizaron mediante la técnica OES, las magnéticas a través de VSM, y las estructurales y de tamaño empleando TEM, AFM y SAXS. Además se determinó la composición de las mismas mediante micro-espectroscopía Raman y ED.

## **5. 1. Caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Ni**

Como se menciona más arriba, las NPs de Ni presentan múltiples aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología [35, 49, 52], motivo por el cual es interesante sintetizar, caracterizar y analizar este tipo de suspensiones coloidales.

Según lo analizado en el Capítulo 4, la técnica utilizada para la caracterización de sistemas coloidales es OES. Ésta se fundamenta en la teoría de Mie (Sección 2. 1.), la cual se desarrolla para la interacción de un campo electromagnético con una partícula esférica no magnética. Consecuentemente, el estudio de los coloides magnéticos a través de la teoría de Mie presenta una complicación. Sin embargo, de acuerdo con el

análisis realizado por Rosenweig [150], la susceptibilidad compleja de NPs magnéticas monodominio tiene una dependencia con la frecuencia del campo externo que sigue un comportamiento lorentziano con dicha frecuencia y el tiempo de relajación magnético, expresada como:

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Ec. 5.1}$$

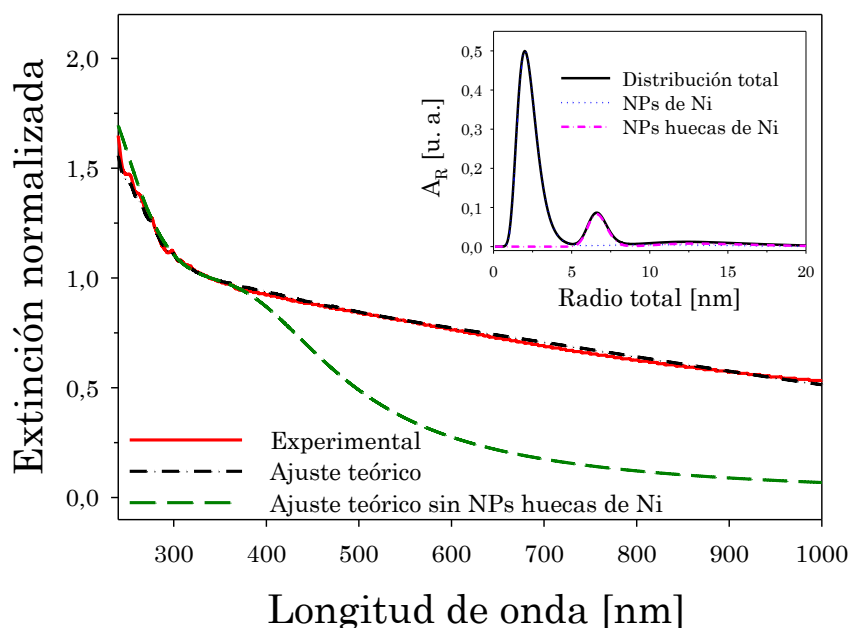
donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad de campo estático y  $\tau$  es el tiempo de relajación magnética. Para el caso de NPs monodominio de Ni y de Fe, el valor de  $\tau$  está comprendido típicamente en el rango de  $10^{-2}$  -  $10^{-6}$  segundos [150, 201, 202], que, para frecuencias del espectro visible ( $10^{14}$  -  $10^{15}$  Hz) conducen a valores de susceptibilidad  $\chi(\omega)$  cercanos a cero. Bajo estas condiciones, la permeabilidad magnética es 1 ( $\mu_r = 1$ ), permitiendo que la extinción de NPs monodominio de Ni y Fe pueda ser descrita mediante la teoría de Mie [10], con la expresión de la Ec. 2.22 mostrada en el Capítulo 2, para NPs no magnéticas.

### 5. 1. 1. Suspensiones coloidales de NPs de Ni en n-heptano

Luego de haber analizado el comportamiento de las características espectrales para diferentes especies y tamaños tales como Ni, Ni@NiO o huecas de Ni, en la Sección 2. 3. 2., es posible caracterizar teóricamente los resultados experimentales de suspensiones coloidales de NPs de Ni en distintos medios líquidos.

### 5. 1. 1. 1. Análisis espectral: composición y distribución de tamaños

El espectro de extinción experimental de la suspensión coloidal de NPs Ni sintetizada mediante FLASiS con 100  $\mu\text{J}$  en n-heptano se registra inmediatamente después de la síntesis. En la Figura 5.1 se muestra un espectro de extinción experimental típico de NPs de Ni en n-heptano normalizado en  $\lambda = 340 \text{ nm}$ . La línea continua representa la curva experimental mientras que la línea de segmentos y puntos corresponde al ajuste teórico con el que se determina la distribución de tamaños de NPs exhibida en el recuadro. Los tamaños presentes en el coloide están representados por una distribución log-normal de NPs simples de Ni con radio modal de 2,5 nm y 10 nm, junto con NPs huecas de Ni con radio modal externo de 6,6 nm ( $R = 6 \text{ nm}$  con  $R_t - R = 10 \%R$ ), 12 nm ( $R = 10 \text{ nm}$  con  $R_t - R = 20 \%R$ ) y 15,6 nm ( $R = 15 \text{ nm}$  con  $R_t - R = 4 \%R$ ).



**Figura 5.1:** Comparación entre los espectros de extinción experimental (línea continua) y teórico (línea de segmentos y puntos) de la suspensión coloidal de NPs de Ni en n-heptano. En el recuadro se muestran las abundancias relativas de NPs simples y huecas de Ni que ajustan el espectro de extinción experimental. La línea de segmentos representa el ajuste teórico sin considerar la presencia de NPs huecas de Ni.

A partir de las ecuaciones vistas en la Sección 4. 2. 1. se puede determinar la densidad numérica para cada una de las especies presentes en la suspensión coloidal. Para el caso de los espectros experimental y teórico presentados en la Figura 5.1, los valores de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la Ec. 4.11 son  $\alpha = 0,182$  y  $\beta = 114,95$ , determinados para  $\lambda = 340$  nm. De igual manera es posible determinar la densidad numérica ( $N_i$ ) de las NPs simples y huecas de Ni presentes en la suspensión coloidal resumidas en la Tabla 5.1

**Tabla 5.1:** Porcentaje de  $A_R$  y densidad numérica  $N_i$  de las especies de NPs presentes en la suspensión coloidal de NPs de Ni en n-heptano.

Especie	Porcentaje de $A_R$ (%)	$N_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
Ni	82	$1,34 \times 10^{11}$
Huecas de Ni	18	$2,95 \times 10^{10}$

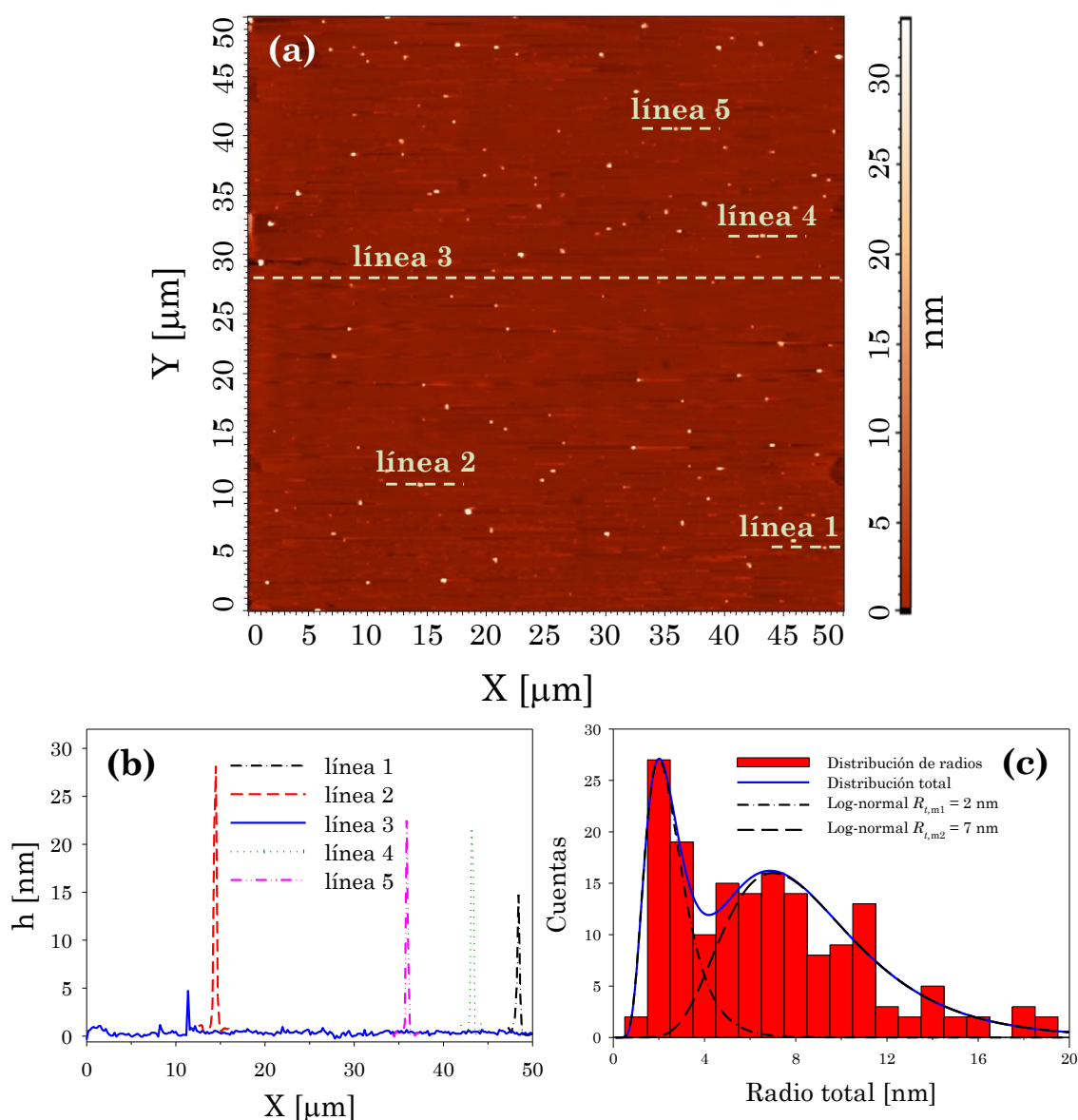
La contribución de NPs huecas de Ni es clave para el entendimiento y el ajuste teórico del espectro de extinción experimental a partir de los 350 nm. Como se mostró en la Sección 2. 3. 2., el espectro de extinción teórico correspondiente a NPs huecas de Ni con radio interno de 10 nm y espesor de recubrimiento de Ni menor al 10 % $R$  exhibe una resonancia muy amplia centrada alrededor de los 700 nm. Esta característica contribuye al ajuste de los espectros de extinción experimentales para el rango de longitudes de onda mencionado ( $\lambda > 350$  nm). Por lo tanto, la extinción de luz calculada sin considerar la contribución de este tipo de estructuras core-shell huecas concluye en un espectro de extinción no ajustable en este rango, como se muestra en la Figura 5.1 (línea de segmentos). También se puede

observar que el desajuste del espectro experimental sin considerar NPs huecas de Ni se hace mucho más notable para longitudes de onda mayores.

Como se discutió en la Sección 4. 3. 2., las NPs huecas pueden generarse durante el proceso de síntesis mediante FLASiS una vez que el material ablacionado interactúa con la pluma de plasma y la burbuja de cavitación. Aunque la abundancia relativa de estas NPs en la suspensión coloidal es pequeña (18% aproximadamente, como se indica por la línea segmentos y puntos en el recuadro de la Figura 5.1), su influencia en la forma del espectro de extinción en la región visible e infrarrojo cercano es notable tal como ve en la Figura 5.1 (línea de segmentos).

#### **5. 1. 1. 2. Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños**

Por otro lado, de manera independiente, se realiza un análisis por microscopía AFM para caracterizar la forma y el tamaño de las NPs presentes en la suspensión coloidal de NPs de Ni. En la Figura 5.2 se muestra una imagen AFM de  $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$  de área de escaneo donde se pueden observar NPs, cuyos perfiles de altura de las líneas 1 a 5 presentan diámetros externos típicos de 15 nm, 27 nm, 5 nm, 22 nm y 23 nm, respectivamente, como se indica en la Figura 5.2 (b). Para estos valores de tamaños tan pequeños, es importante considerar la rugosidad del sustrato de mica sobre el que se deposita la gota de la suspensión coloidal para realizar el escaneo AFM. La línea 3 de los paneles (a) y (b) muestra el perfil de altura del fondo de mica a través del área escaneada, donde se puede observar una vez más, que la rugosidad media es de dos órdenes de magnitud menor que la partícula más pequeña medida. El panel (c) muestra el histograma de radio de NPs tomadas de varias imágenes AFM, el cual puede ajustarse mediante dos distribuciones log-normales de tamaño con radios modales de  $R_{t,m1} = 2\text{ nm}$  y  $R_{t,m2} = 7\text{ nm}$ .

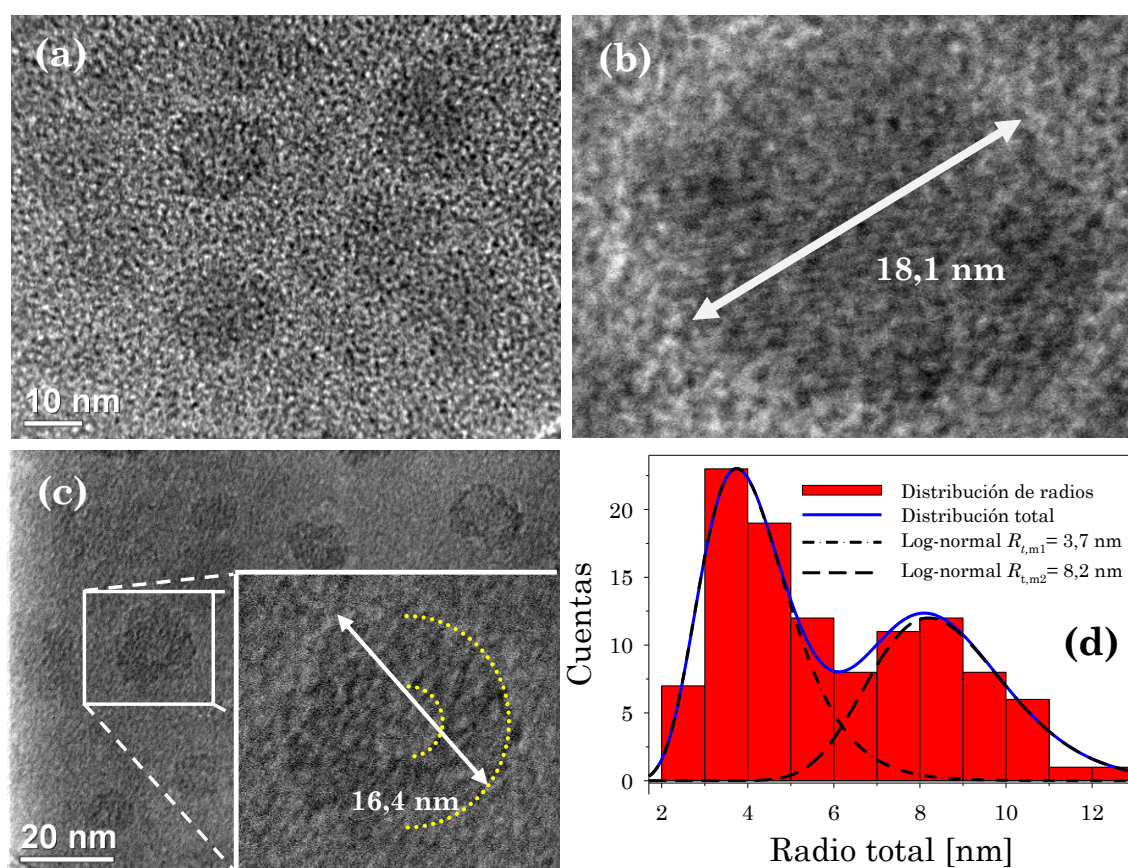


**Figura 5.2:** Análisis de tamaño AFM de las NPs presentes en la suspensión coloidal de NPs de Ni obtenida en n-heptano: (a) imagen de NPs de Ni aisladas; (b) perfiles de altura de las líneas seleccionadas 1 a 5 del panel (a) que corresponden al diámetro de las partículas esféricas; (c) histograma de radios junto con dos distribuciones log-normales de tamaño con radios modales  $R_{t,m1} = 2$  nm y  $R_{t,m2} = 7$  nm. La línea continua representa la suma de ambas distribuciones.

Aunque la cantidad de partículas registrada de varias imágenes AFM es mucho menor que la muestreada por OES, puede observarse que las alturas en el panel (b) y el histograma en el panel (c) de la Figura 5.2, están en buen acuerdo con los radios externos de la distribución determinada a

partir del ajuste del espectro de extinción experimental (recuadro de la Figura 5.1).

Para estudiar la morfología de las NPs de Ni se emplea microscopía TEM. La Figura 5.3 presenta imágenes TEM de la suspensión coloidal de NPs de Ni sintetizada por FLASiS en n-heptano con 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso. El panel (a) es una vista panorámica de NPs simples y huecas de Ni, mientras que el panel (b) es una ampliación de una NP simple de Ni perteneciente al panel (a). El panel (c) es otra vista panorámica junto con una ampliación de una NP hueca de Ni donde la línea de puntos esboza el límite del núcleo y la estructura del recubrimiento. El panel (d) es un histograma de radii y distribuciones log-normales que representan las características más prominentes del histograma.



**Figura 5.3:** Análisis TEM de las NPs de Ni presentes en la suspensión coloidal sintetizada por FALSIS en n-heptano. (a) Vista panorámica; (b) NP simple aislada; (c) detalle de una NP hueca de Ni y (d) histograma de radii y distribuciones log-normales que representan las características más prominentes del histograma.



El panel (d) muestra el histograma de radios correspondiente a una estadística realizada sobre varias imágenes TEM, donde los resultados se ajustan mediante dos distribuciones log-normales de tamaño que describen las características más prominentes del histograma.

Es importante observar que los tamaños arrojados mediante el análisis de microscopía TEM (Figura 5.3), así como los obtenidos por AFM (Figura 5.2) están en buen acuerdo con los resultados derivados de OES, los cuales se muestran en la Figura 5.1. Las NPs esféricas simples y huecas con estructura core-shell fueron encontradas mediante diferentes técnicas. Este hecho apoya la implementación de la teoría de Mie como enfoque para el cálculo de espectros de extinción, y, una vez más, la potencialidad de OES para la caracterización de sistemas coloidales de NPs metálicas.

### **5. 1. 2. Suspensiones coloidales de NPs de Ni en agua**

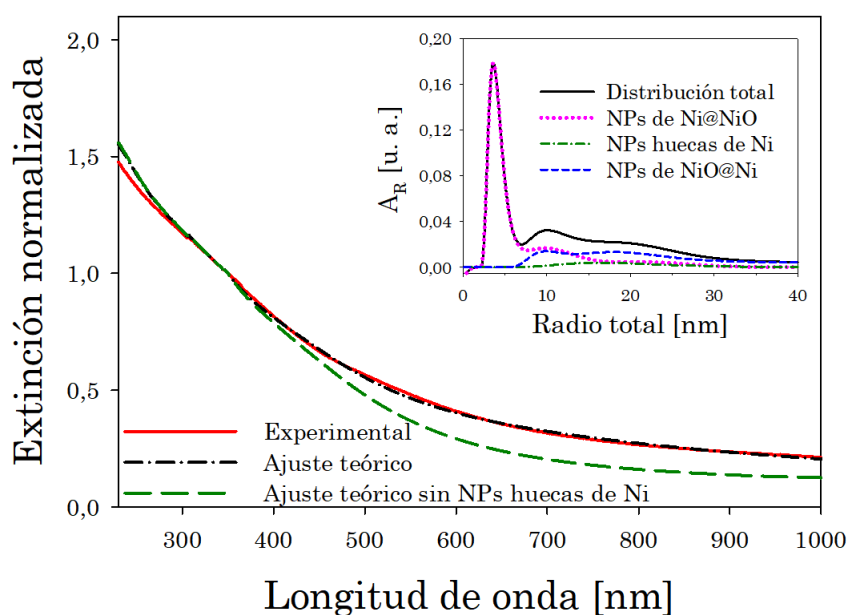
Si bien el agua es el solvente más utilizado a la hora de sintetizar NPs metálicas por ablación láser, en algunos casos la diversidad tanto en estructuras como en especies de NPs que genera, presenta dificultad en la caracterización de las muestras. En este caso, la presencia de oxígeno en el solvente incrementa la aparición de procesos de oxidación en las NPs. Por lo tanto, estructuras como NPs simples (Ni y NiO), core-shell (Ni@NiO y NiO@Ni) y huecas de Ni, están presentes en las suspensiones coloidales de NPs de Ni sintetizadas por FLASiS en agua, empleando 100  $\mu$ J de energía por pulso.

#### **5. 1. 2. 1. Análisis espectral: composición y distribución de tamaños**

En la Figura 5.4 se presenta un espectro de extinción experimental típico de una suspensión coloidal de NPs de Ni en agua en el intervalo UV-

visible-IR cercano normalizado a  $\lambda = 340$  nm. La línea continua representa el espectro de extinción experimental, mientras que la curva de línea segmentos y puntos es el ajuste teórico. En el recuadro se muestra la distribución de tamaños total (línea continua) obtenida del ajuste del espectro experimental. También se muestra la distribución de tamaños específicos para NPs core-shell de Ni@NiO (línea de puntos), NiO@Ni (línea de segmentos) y huecas de Ni (línea de segmentos y puntos). Se puede observar que la forma de la distribución multimodal de tamaños es similar a la determinada para el n-heptano pero desplazada a valores mayores de radios externos. Este hecho se debe a la presencia de recubrimientos de óxido alrededor de las NPs. Cada una de las especies mencionadas influye en el espectro de extinción en regiones específicas y distintas, de tal manera que la combinación de estructuras, tamaños y abundancias relativas derivadas del ajuste teórico constituye un conjunto único de parámetros de ajuste. Por ejemplo, el cálculo teórico sin considerar las NPs huecas de Ni, no ajusta el espectro de extinción experimental para longitudes de onda mayores a 400 nm (línea de segmentos), como se indica también para el caso del coloide en n-heptano. Un desajuste similar del espectro de extinción experimental se observa cuando no se considera la contribución de NPs core-shell NiO@Ni en la suspensión coloidal. Este comportamiento se debe a que para una especie determinada, cualquier pequeña variación en tamaño o abundancia relativa produce un cambio notable en la forma del espectro, mostrando la alta sensibilidad de esta técnica de ajuste.

Recordando los resultados mostrados en la Sección 5. 1. 1 para el caso de n-heptano, la técnica OES también permite calcular la densidad numérica de las diferentes estructuras y configuraciones presentes en la suspensión coloidal en agua.



**Figura 5.4:** Comparación entre los espectros de extinción experimental (línea continua) y teórico (línea de segmentos y puntos) de la suspensión coloidal de NPs de Ni en agua. El recuadro muestra la distribución de tamaño de NPs core-shell Ni@NiO, NiO@Ni y huecas de Ni, determinada a partir del ajuste del espectro de extinción experimental. La línea de segmentos representa el espectro calculado con la misma distribución sin considerar la contribución de NPs huecas de Ni.

Considerando la curva de abundancia relativa representada en el recuadro de la Figura 5.4, junto con la Ec. 4.11 y los parámetros  $\alpha = 0,553$  y  $\beta = 488,323$  determinados para la longitud de onda  $\lambda = 340$  nm, es posible calcular la densidad numérica de las especies Ni@NiO, NiO@Ni y huecas de Ni presentes la suspensión coloidal en agua. Estos valores se resumen en la Tabla 5.2.

Como en el caso del coloide de NPs de Ni en n-heptano, las NPs huecas de Ni están presentes también en la suspensión coloidal en agua.

**Tabla 5.2:** Porcentaje de  $A_R$  y  $N_i$  de las especies de NPs presentes en la suspensión coloidal de NPs de Ni en agua.

<b>Especie</b>	<b>Porcentaje de <math>A_R</math> (%)</b>	<b><math>N_i</math> [<math>\text{cm}^{-3}</math>]</b>
Ni@NiO	75	$8,38 \times 10^{10}$
Huecas de Ni	9	$1,02 \times 10^{10}$
NiO@Ni	16	$1,77 \times 10^{10}$

Por otro lado, la descomposición inducida por la ablación láser en agua, produce  $\text{H}_2$  como subproducto de la siguiente reacción:

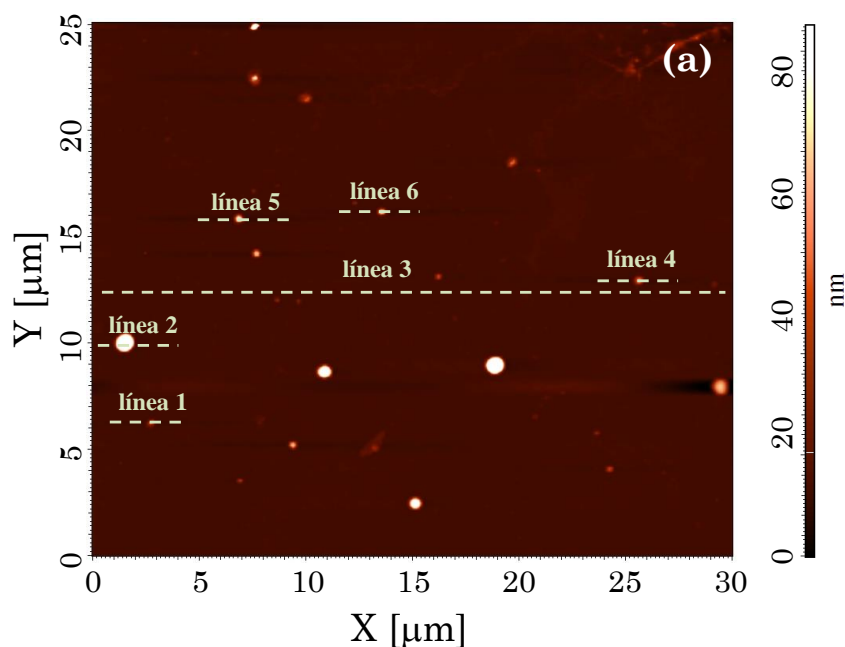


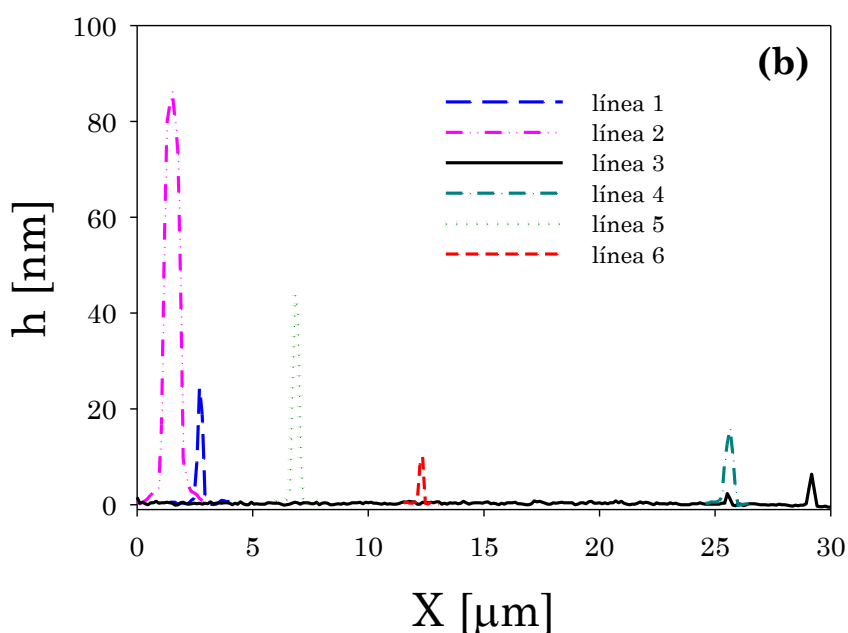
Además de  $\text{H}_2$ , también puede aparecer  $\text{O}_2$  en las cercanías del foco del haz del láser. La presencia de estos gases aumenta la estabilidad de las burbujas [181], proporcionando una mayor probabilidad de formación de partículas huecas. Debido a los procesos de oxidación y reducción que se llevan a cabo durante la síntesis por FLASiS (Sección 4. 3. 2.), es posible que al ablacionar níquel en un medio acuoso se produzcan especies oxidadas en forma de NPs simples de NiO y core-shell Ni@NiO en la suspensión coloidal. Según la literatura, existe otro proceso que puede ser considerado. Medford *et al.* [203] informaron que cuando las NPs de Ni oxidadas, en el rango de tamaño de 10 nm a 90 nm, están expuestas a una atmósfera de bajo contenido de  $\text{H}_2$  a 350 °C, experimentan un proceso de reducción que genera un recubrimiento metálico alrededor de las NPs. Como se indica en la Ec. 5.2, durante la síntesis por FLASiS sobre un blanco de Ni, se produce  $\text{H}_2$  como un subproducto que, junto con la alta temperatura de la superficie metálica obtenida en el proceso de ablación, permite la reducción de las NPs

de NiO formadas, a NPs core-shell del tipo NiO@Ni en la suspensión coloidal.

### 5. 1. 2. 2. Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños

En la Figura 5.5 (a) se observa una imagen AFM de un área de escaneo de  $30\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ , donde se encuentran NPs aisladas de la suspensión coloidal generada en agua y donde se aprecia la morfología esférica de las NPs. En el panel (b) los perfiles de altura registrados en las líneas 1 a 6 muestran NPs con diámetros externos típicos de 15,9 nm, 86,3 nm, 6,4 nm, 24,5 nm, 43,8 nm y 10 nm, respectivamente. La línea 3 muestra nuevamente el perfil de altura del fondo de mica a través del área de la imagen, que es mucho menor que las NPs medidas.

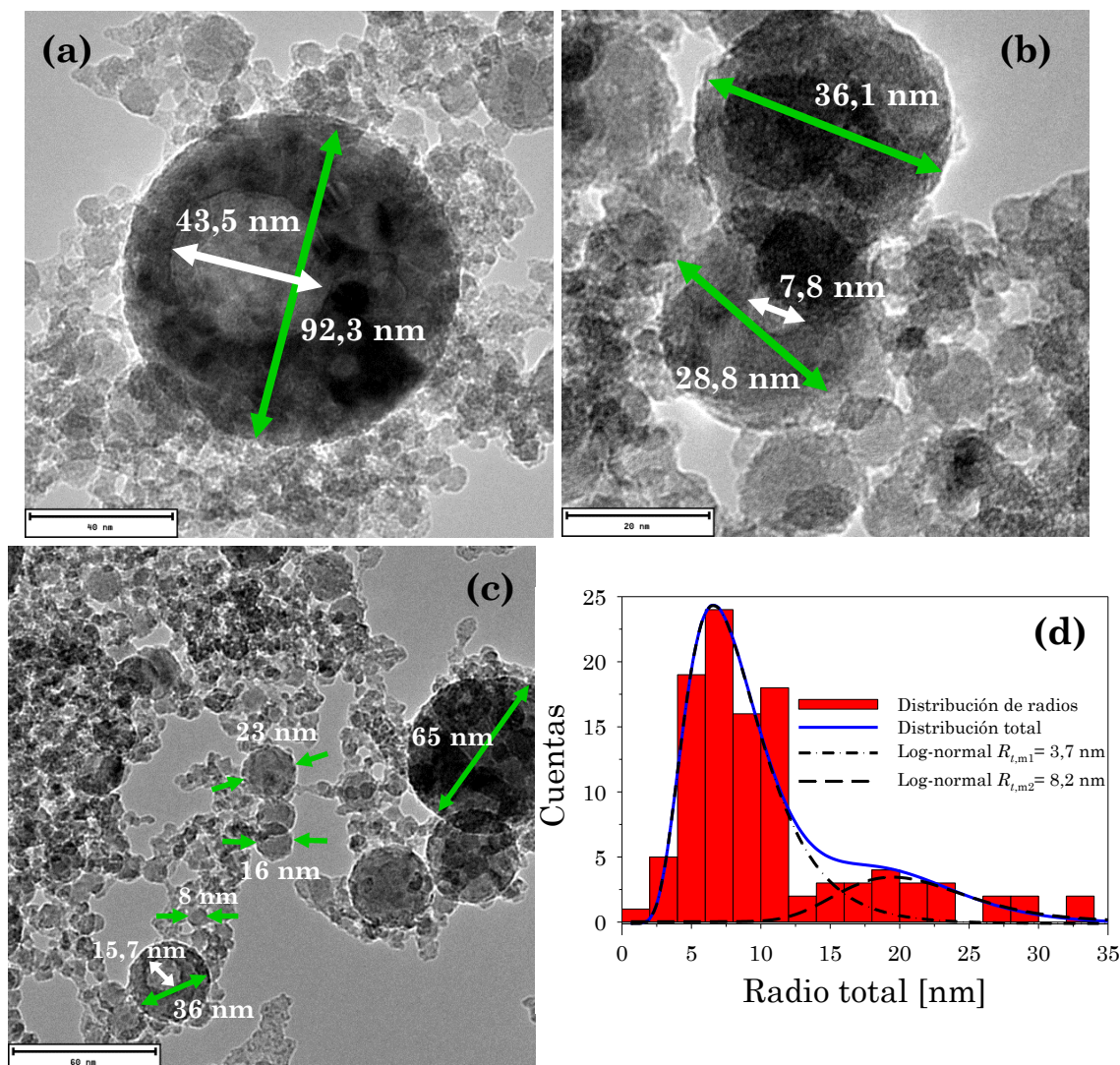




**Figura 5.5:** Análisis AFM del tamaño de las NPs obtenidas después de la síntesis por FLASiS de Ni en agua: (a) imagen de NPs aisladas; (b) perfiles de altura de las líneas seleccionadas 1 a 6 del panel (a).

En la Figura 5.6 se muestran imágenes TEM de la suspensión coloidal de NPs de Ni sintetizada por FLASiS en agua, donde el panel (a) exhibe una NP hueca de Ni aislada y el panel (b) presenta claramente un par de NPs: una simple y una core-shell Ni@NiO con sus respectivos tamaños, situadas en un plano diferente respecto a los otros aglomerados de NPs. Esta es la razón por la cual es posible ver otras NPs más pequeñas más allá de la partícula cuando los electrones del TEM atraviesan la muestra. El panel (c) es una vista panorámica donde se observan partículas esféricas que muestran diferentes estructuras, y en el panel (d) se presenta el histograma de radios correspondiente a una estadística realizada sobre varias imágenes TEM. Algunas NPs aisladas con radio mayor de 40 nm, que se exhiben en estas imágenes con fines ilustrativos, no se alcanzan a apreciar en el histograma porque representan menos del 1% del número observado de partículas. Los resultados pueden ajustarse mediante dos distribuciones log-normales de tamaño que describen las características más prominentes del

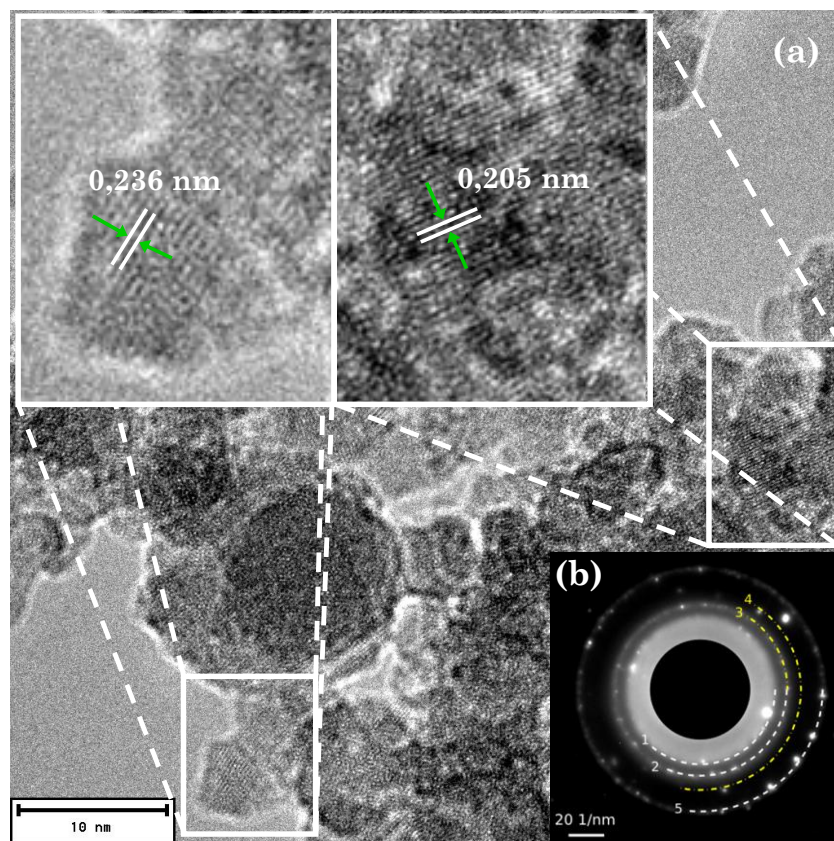
histograma. Al igual que para el caso del n-heptano (Sección 5. 1. 1), los resultados obtenidos a través de los análisis de AFM y TEM para la suspensión coloidal de NPs de Ni en agua corroboran las determinaciones logradas a través de OES.



**Figura 5.6:** Análisis TEM de las NPs presentes en la suspensión coloidal de NPs de Ni en agua. Se observan diferentes NPs aisladas como: (a) huecas de Ni y (b) simples y core-shell Ni@NiO. (c) Vista panorámica que muestra NPs simples y core-shell. (d) Histograma de radios donde dos distribuciones log-normales de tamaño representan las características más prominentes del histograma.



Por otro lado, otras imágenes TEM de NPs obtenidas por FLASiS se muestran en la Figura 5.7, donde se realiza un estudio de la composición de los coloides mediante la medida de la distancia entre interplanar y el patrón de difracción de electrones. El panel (a) contiene ampliaciones de dos regiones de la muestra, donde pueden notarse los planos de Bragg de NiO (Tabla 5.3). Las NPs mostradas en la Figura 5.7 son muy similares a las reportadas por Medford *et al.* [203] al comienzo del proceso de reducción por exposición al  $H_2$ .



**Figura 5.7:** Análisis de la composición del coloide mediante difracción de electrones. (a) Imagen TEM de NPs de la suspensión coloidal de NPs de Ni obtenida por FLASiS en agua. Las ampliaciones muestran regiones típicas donde se pueden observar los planos de Bragg de NiO. (b) Imagen del patrón de difracción de electrones indexado con las líneas de reflexión perteneciente al NiO (líneas 1, 2 y 5) y al Ni (líneas 3 y 4) según la Tabla 5.3.



También, se miden los patrones de difracción de electrones en NPs seleccionadas para la identificación de fase, donde un patrón representativo se muestra en la Figura 5.7 (b), que se indexa con las líneas de reflexión de NiO (cúbico,  $Fm\bar{3}m$ , JCPDS #75-0197) y Ni (cúbico,  $Fm\bar{3}m$ , JCPDS #04-0850). Los anillos de difracción de electrones están marcados de acuerdo con la Tabla 5.3, donde se indican los índices de Miller ( $h, k, l$ ) y las distancias interplanares ( $d$ ). En este patrón de difracción no aparecen características de reflexión de otras estructuras.

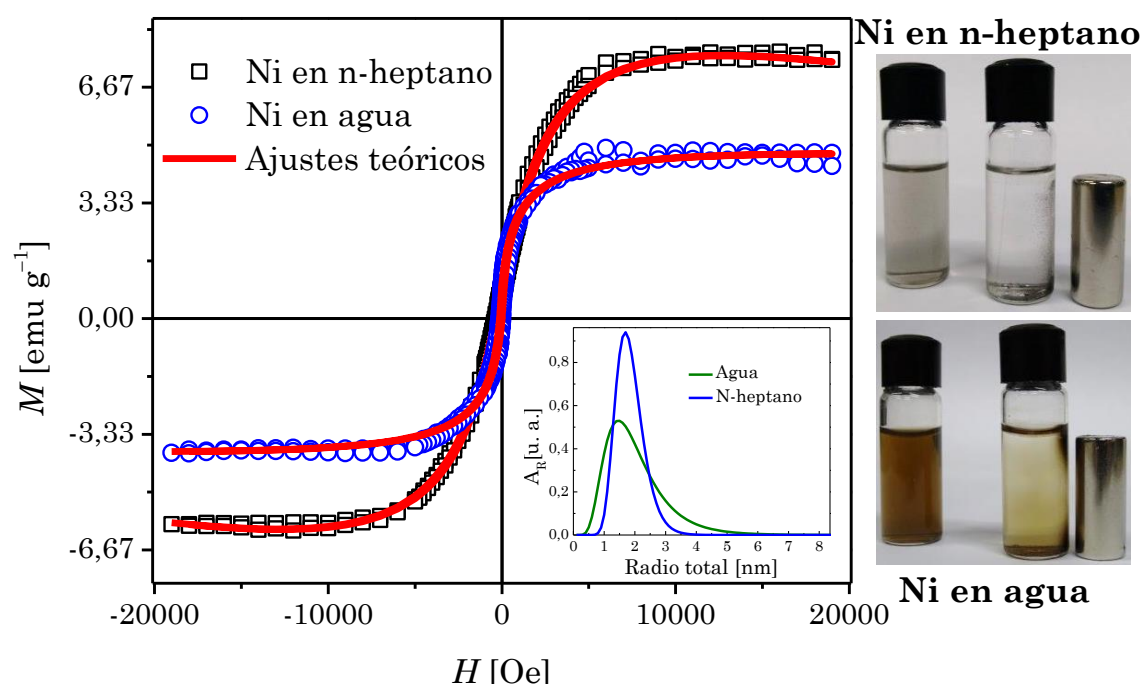
**Tabla 5.3:** Distancia interplanar ( $d$ ) e índices de Miller ( $h, k, l$ ) para Ni (JCPDS #04-0850) y NiO (JCPDS #75-0197) empleadas para indexar el patrón de difracción de electrones.

Anillo	$d_{\text{Ni}}$ [nm]	$d_{\text{NiO}}$ [nm]	( $h, k, l$ )
1		0,2369	(1, 1, 1)
2		0,2052	(2, 0, 0)
3	0,2034		(1, 1, 1)
4	0,1762		(2, 0, 0)
5		0,1451	(2, 2, 0)

### 5. 1. 2. 3. Propiedades magnéticas de Ni en agua y n-heptano

La respuesta magnética de las suspensiones coloidales de NPs de Ni sintetizadas mediante FLASiS en n-heptano y agua fue determinada mediante la técnica de VSM. En la Figura 5.8 se observa esta respuesta magnética de las suspensiones coloidales de NPs de Ni en función del campo aplicado. El coloide de NPs de Ni en n-heptano presenta mayor respuesta

magnética que el sintetizado en agua, como se distingue en la Figura 5.8. Lo anterior también se concluye cuantitativamente al comparar la magnetización de saturación de  $20,7 \text{ emu g}^{-1}$  en n-heptano, y de  $4,4 \text{ emu g}^{-1}$  en agua, con valores de coercitividad de  $0,66 \text{ Oe}$  y  $0,54 \text{ Oe}$  para n-heptano y agua, respectivamente.



**Figura 5.8:** Curvas de magnetización de suspensiones coloidales de NPs de Ni sintetizadas mediante FLASiS en n-heptano y agua. En el recuadro se muestra la distribución de tamaños para cada coloide. En el extremo derecho: se observan fotografías de las suspensiones coloidales que ilustran el efecto de la fuerza magnética en las NPs ejercida por un imán de NdFeB.

La curva de la Figura 5.8 concuerda con el comportamiento superparamagnético de la suspensión coloidal, lo que también se verifica mediante el ajuste de los datos experimentales utilizando una función de Langevin, ponderada con una distribución log-normal de momentos magnéticos ( $g(\mu)$ ) y una contribución lineal proporcional a la susceptibilidad ( $\chi_p$ ) del campo, como se puede ver en la Ec. 5.3:

$$M = N \int_0^\infty \mu \left[ \coth \left( \frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu \mu_0 H} \right] g(\mu) d\mu + \chi_p H \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde, el momento magnético medio ( $\langle \mu \rangle$ ) se obtiene de los parámetros ajustados de la log-normal (mediana  $\mu_0$  y dispersión  $\sigma$  de la variable  $\ln(\mu)$ ) con  $\langle \mu \rangle = \mu_0 e^{\sigma^2/2}$ , mientras que la magnetización de saturación está dada por  $M_S = N \langle \mu \rangle$ , siendo  $N$  la densidad numérica de partículas.

A partir del ajuste de los datos experimentales mediante la función de Langevin, se determinan las distribuciones log-normales de tamaño (ver recuadro), considerando que cada partícula de volumen  $V$  está magnetizada como  $M_S = \langle \mu \rangle / V$ . Además,  $r_M$  y  $r_T$  se calculan teniendo en cuenta la magnetización experimental y teórica, respectivamente. La diferencia entre estos dos valores corresponde al tamaño de la capa magnéticamente frustrada, para el caso del níquel esta capa es el recubrimiento de óxido NiO sobre las NPs, que no presenta ningún tipo de magnetización. Se obtiene entonces que la distribución de tamaños de las NPs presentes en la suspensión coloidal es la mostrada en el recuadro de la Figura 5.8. Sin embargo, estas distribuciones son determinadas después de realizar una serie de aproximaciones para aplicar el ajuste de Langevin, por ejemplo no son consideradas las NPs huecas o las estructuras que presentan mucha oxidación. Por este motivo, la determinación de la distribución de tamaños mediante la medida de VSM para las muestras generadas por FLASiS es una medida estimativa, cuyos resultados complementan los datos obtenidos por OES, TEM y AFM, pero no son concluyentes de manera autónoma.

## 5. 2. Caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Fe

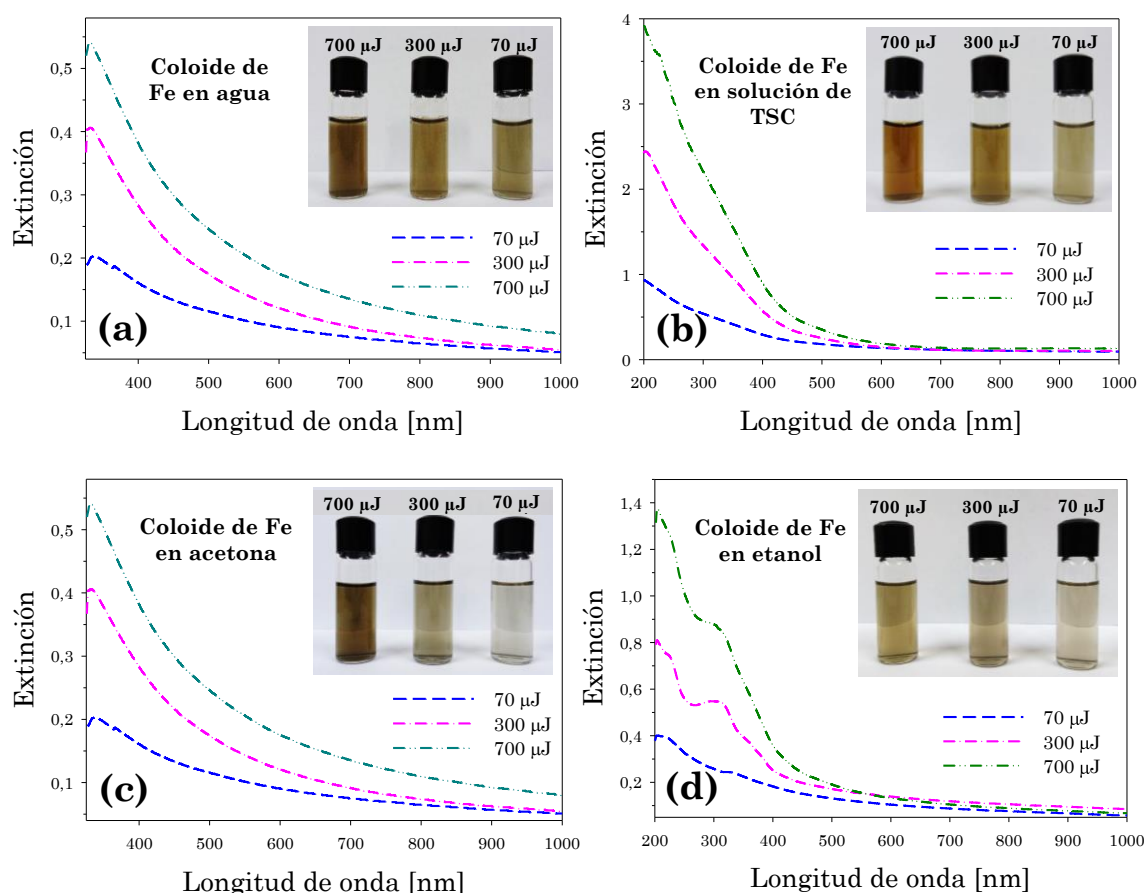
El hierro, el más ubicuo de los metales de transición y el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, es la columna vertebral

estructural de nuestra infraestructura moderna. Por lo tanto, es irónico que, como NP, el Fe se haya descuidado un tanto a favor de sus propios óxidos, así como de otros metales magnéticos como Co y Ni. La reactividad del Fe es importante en aplicaciones macroscópicas (particularmente la oxidación), pero es una preocupación dominante a nanoescala. Esta extrema reactividad ha hecho tradicionalmente que las NPs de Fe sean difíciles de estudiar y difíciles de utilizar en aplicaciones prácticas. Sin embargo, el Fe tiene mucho que ofrecer a escala nanométrica, incluidas potentes propiedades magnéticas [204, 205], catalíticas [206, 207] y biomédicas [44–46]. Por esta razón la síntesis y caracterización de NPs de Fe es un campo prometedor en crecimiento.

### 5. 2. 1. Análisis espectral

En esta Sección se presentan los resultados de la caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Fe sintetizadas mediante FLASiS con tres energías distintas, en cuatro solventes diferentes: agua, solución acuosa de TSC, etanol y acetona. En la Figura 5.9 se muestran los espectros de extinción de las diferentes suspensiones coloidales obtenidas empleando 70  $\mu\text{J}$ , 300  $\mu\text{J}$  y 700  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, en los cuatro medios mencionados. Para el caso de acetona (panel (c)), los espectros de extinción experimentales presentan mucho ruido en el rango de longitud de onda menor a 300 nm, por esta razón estos espectros se exhiben a partir de este valor. Todos los espectros muestran una disminución general de la extinción óptica a medida que disminuye la energía del láser, indicando que, como es de esperarse, la cantidad de material ablacionado es menor. Este hecho también es apoyado cualitativamente por la decreciente coloración de las suspensiones que se observa en las fotografías de los recuadros de cada panel.

Los espectros de extinción UV-vis-NIR de los coloides de NPs de Fe carecen de la resonancia plasmónica característica que presentan algunos metales en esta región espectral, como se vio anteriormente para el caso de Ag (Capítulo 4) y el Ni (Sección 5. 1.). Este hecho dificulta la caracterización completa de estas suspensiones mediante técnicas espectroscópicas como OES.



**Figura 5.9:** Espectros de extinción de suspensiones coloidales de NPs de Fe sintetizadas mediante FLASIS en (a) agua, (b) solución acuosa de TSC, (c) acetona y (d) etanol, con tres energías por pulsos diferentes. Para cada solvente, el recuadro muestra las fotografías de las suspensiones coloidales.

Sin embargo, se pueden obtener algunas conclusiones a priori antes de realizar alguna otra medida. Por ejemplo, al observar que los espectros

decrecen de manera monótona en los diferentes experimentos, exceptuando la zona de 300 nm a 400 nm en la que el comportamiento espectral se mantiene en forma de hombro, se concluye que en las suspensiones coloidales existen algunas NPs con tamaños mayores a 20 nm. Si bien, la densidad numérica de estas NPs puede ser baja, tienen una sección transversal lo suficientemente grande como para que su contribución sea observable en los espectros de extinción.

Además, para aquellos solventes que contienen átomos de carbono (solución de TSC, acetona y etanol), es muy probable la formación de NPs con presencia de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , debido a la unión de carbonos libres a las NPs de Fe durante el proceso de ablación en la interfaz plasma/líquido en la burbuja de cavitación en la pluma de plasma generada por el láser [59]. Esta conclusión se debe a que el  $\text{Fe}_3\text{C}$  posee una banda de absorción en el rango de 300 nm - 400 nm. Para el caso de las suspensiones coloidales en etanol (panel (d)), se distingue fácilmente la banda en la región espectral mencionada. Esto se debe a la reactividad que posee tal solvente con los átomos de Fe en temperaturas altas presentes en el plasma durante la síntesis por FLASIS. Resultados similares son reportados por otros autores [90] quienes, en base a la investigación de Khare *et al.* [208], asignan esta banda a la presencia de carburo de hierro en las suspensiones coloidales. En los experimentos que se realizan en este trabajo de Tesis, esta banda de absorción se nota suavemente para las suspensiones coloidales en soluciones acuosas de TSC (panel (b)) y, de manera más pronunciada, para acetona (panel (c)).

A partir de los datos espectroscópicos se puede deducir que los coloides tienen una composición muy similar, por lo tanto, desde este punto se analizan solo las muestras obtenidas con 700  $\mu\text{J}$ , aprovechando igualmente que para esta energía se tiene mayor cantidad de NPs en la suspensión.

### 5. 2. 2. Suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua y en solución de TSC

La forma de las NPs se analiza con microscopía AFM, mientras que la estructura y la morfología mediante microscopía TEM. La composición de las NPs de las suspensiones coloidales se estudia a través de micro-espectroscopía Raman y difracción de electrones. Además, se realizan medidas de SAXS como un análisis independiente para la determinación del tamaño de las NPs.

#### 5. 2. 2. 1. Análisis de micro-espectroscopía Raman

En la Figura 5.10 se muestra una vista panorámica adquirida mediante el microscopio óptico con un objetivo de 100×, de una gota de la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua, donde se observa un patrón de aglomeración de tipo fractal. Los espectros Raman se toman en diferentes regiones de este patrón y se normalizan a su máximo.

Aunque la micro-espectroscopía Raman es una técnica consolidada y poderosa para estudiar enlaces atómicos y moleculares en química y física de materia condensada, se debe tener cuidado cuando se aplica al estudio de los óxidos de hierro. Al enfocar el láser durante la medida Raman se pueden inducir cambios de tamaño y fase entre los diferentes óxidos de hierro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [209, 210]. Durante los experimentos realizados en este trabajo de Tesis se revela que, la exposición excesiva de una muestra de NPs con óxido de hierro a la radiación láser, genera un cambio de fase de los óxidos magnéticos a hematita. Los valores umbrales de potencia para la formación de hematita difieren ampliamente en la literatura, ya que dependen de condiciones experimentales tales como la longitud de onda, el objetivo de enfoque, el tiempo de exposición y las características de la superficie de la muestra. Para evitar estas dificultades experimentales, las

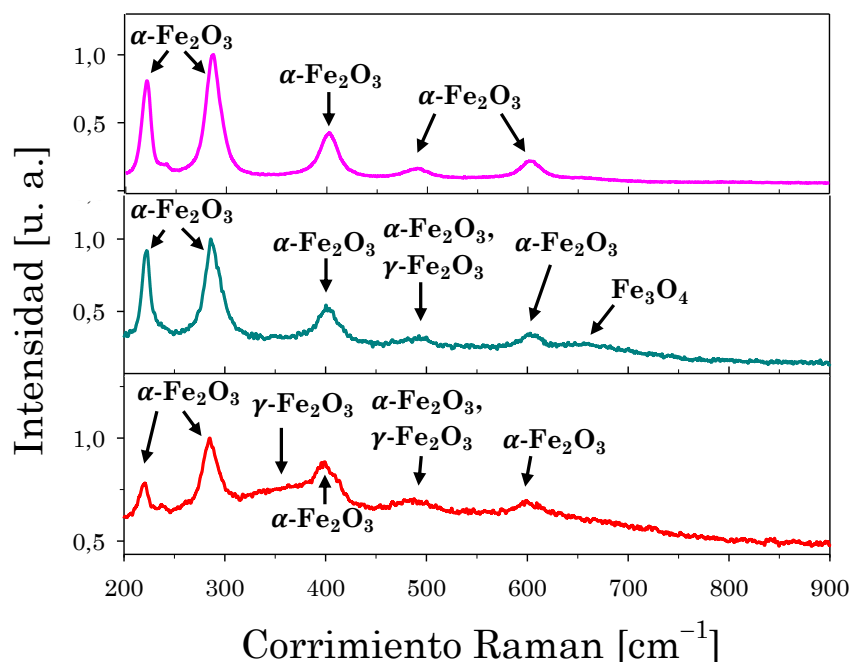
medidas se realizaron con potencias inferiores a los 0,8 mW y con tiempos de exposición inferiores a los 10 s.



**Figura 5.10:** Imagen tomada con el microscopio óptico con un objetivo de 100× de una gota diluida del coloide de NPs de Fe sintetizado por FLASiS en agua. La barra de escala es de 2 μm.

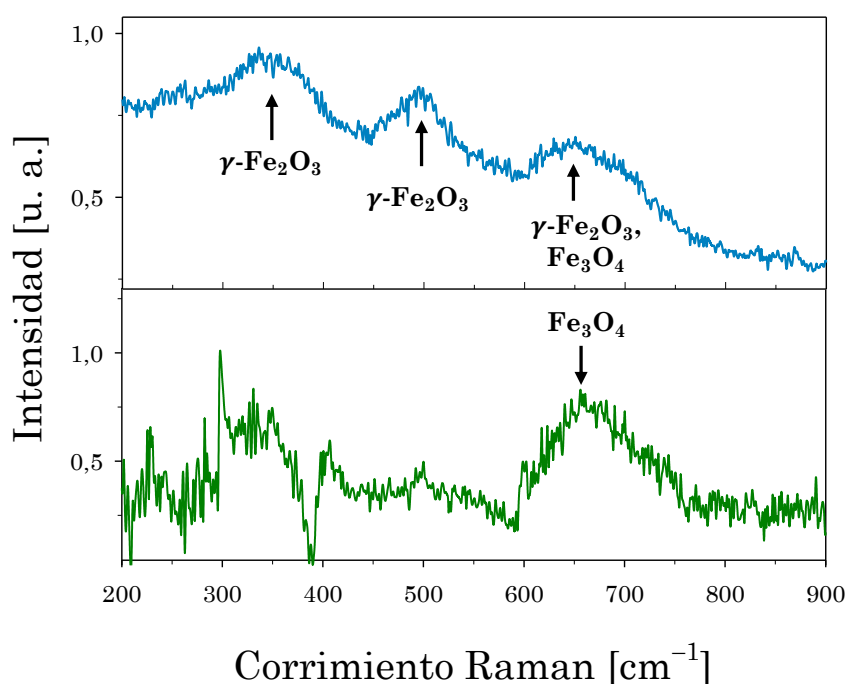
En la Figura 5.11 se muestran los espectros Raman de las suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua, registrados en tres regiones diferentes de la muestra. Dependiendo del punto de medición local, los espectros exhiben señales Raman de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) o mezclas de ellas. En el panel superior se observa el espectro Raman de una zona de la muestra donde solamente se encuentra la presencia de hematita. En el panel inferior se presenta un espectro que exhibe picos de hematita y maghemita, mientras que el panel central muestra picos de hematita, maghemita y magnetita que coexisten en la misma región de la muestra.





**Figura 5.11:** Espectros Raman de suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua registrados en diferentes puntos de la muestra.

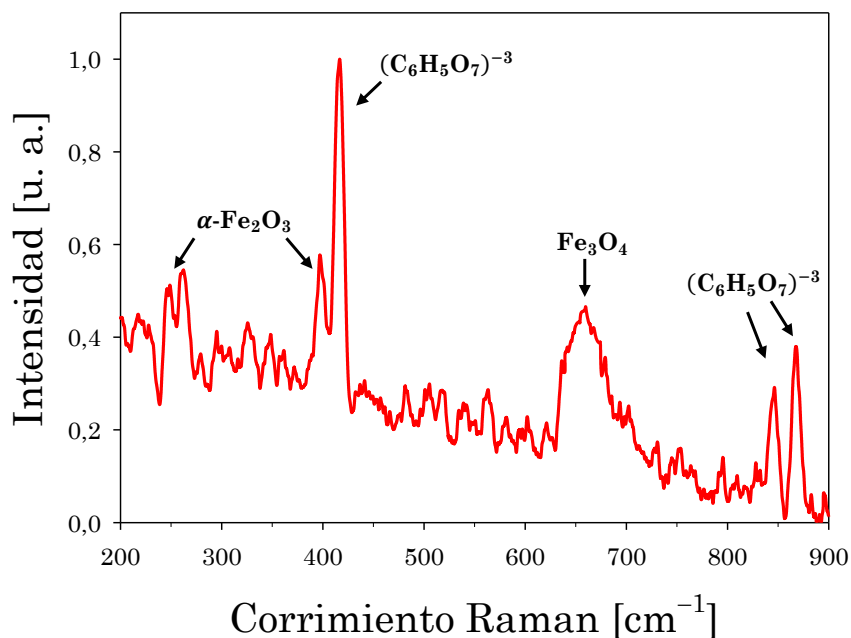
Por otro lado, en la Figura 5.12 se observan los espectros Raman de otro sitio de la muestra donde solo se encuentran maghemita y magnetita (panel superior). Para  $660\text{ cm}^{-1}$  los picos para ambos óxidos se encuentran superpuestos. Sin embargo, cuando se sustrae un espectro de maghemita puro [209] del que se muestra en el panel superior, se evidencia el espectro de magnetita a  $660\text{ cm}^{-1}$  (panel inferior). Dado que en las suspensiones coloidales aparece carburo de hierro, se espera obtener algún tipo de señal que pruebe la presencia de este compuesto, no obstante los modos vibracionales de su molécula son Raman inactivas, por esta razón no se detectan picos que brinden información sobre la presencia de este compuesto en las suspensiones coloidales.



**Figura 5.12:** Espectros Raman de la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua, en una zona de la muestra donde se exhibe la presencia de maghemita y magnetita (panel superior). Mediante la sustracción de un espectro puro de maghemita se mejora la evidencia espectral del pico en  $660\text{ cm}^{-1}$  de la magnetita (panel inferior).

En la Figura 5.13 se observa el espectro Raman de la suspensión de NPs de Fe en la solución acuosa de  $0,25\text{ mM}$  de TSC, obtenido con una potencia de  $0,4\text{ mW}$ , por debajo del umbral de transición de fase. Se pueden ver claramente los picos Raman pertenecientes a magnetita, hematita, y además los picos correspondientes al citrato  $((\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{-3})$  [211–213]. Los resultados de micro-espectroscopía Raman prueban que las muestras que se analizan, son complejas en su estructura, debido a la presencia de las diferentes fases de óxido. Cuando se realiza una medida Raman sobre una zona de la muestra que exhibe la presencia de las diferentes fases de óxido, al aumentar la potencia del láser, se observan únicamente las bandas Raman de hematita, lo que prueba la transición de fase inducida por el láser de óxidos magnéticos a hematita, que no posee propiedades magnéticas. Sin embargo, también se hallan sitios de la muestra donde se encuentra presencia de hematita independiente de la potencia del láser. Estos

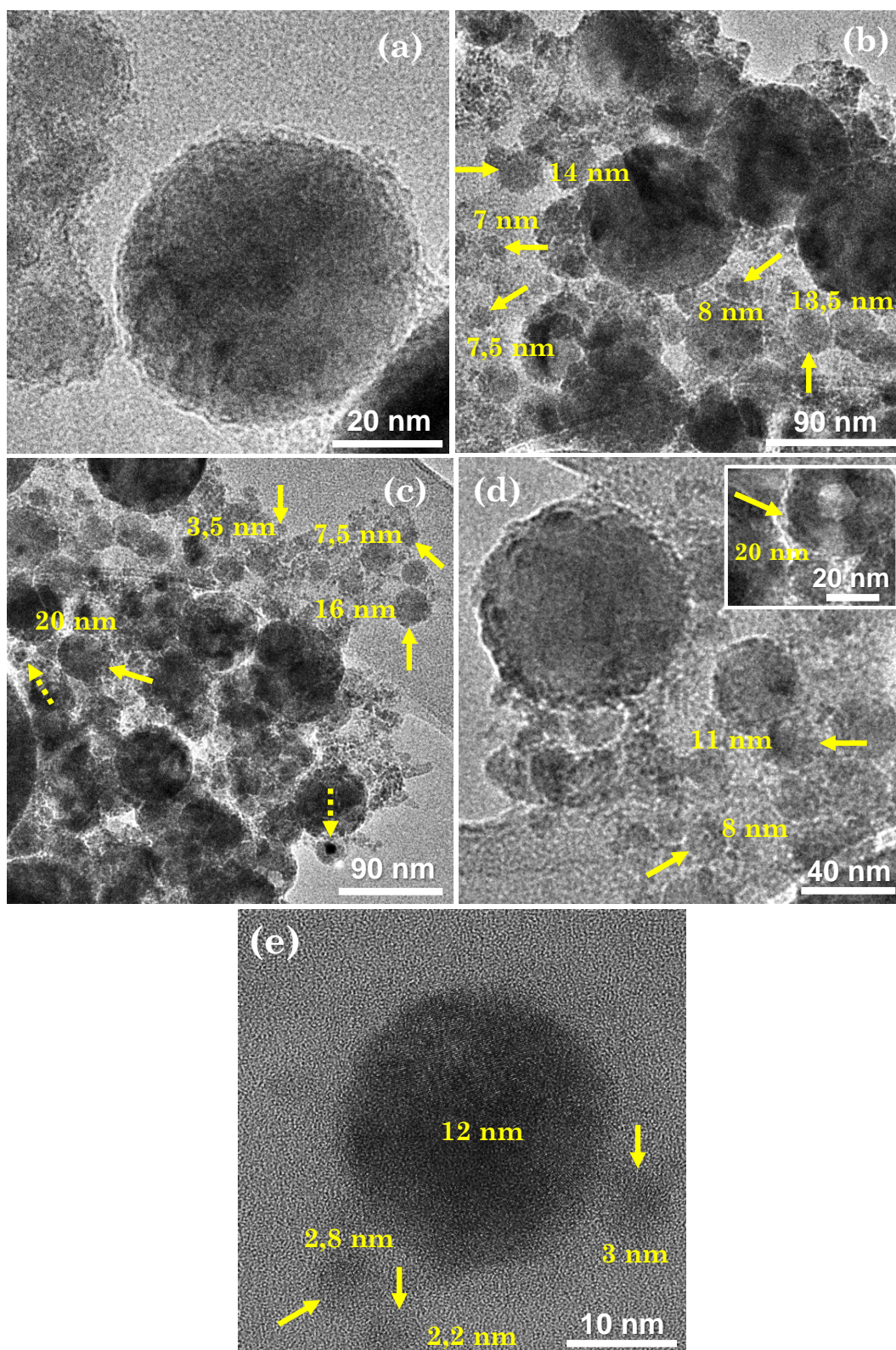
resultados son similares a los reportados por Chourpa *et al.* [210] en NPs sintetizadas por coprecipitación de sales ferrosas y férricas.



**Figura 5.13:** Espectro Raman de la suspensión coloidal de NPs de Fe en solución acuosa de 0,25 mM de TSC.

#### 5. 2. 2. 2. Análisis por microscopía: morfología y determinación de tamaños

En la Figura 5.14 se exhiben imágenes TEM de las suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua (paneles (a) - (d)) y en solución acuosas de TSC (panel (e)). Estas imágenes son representativas de las muestras, en ellas se observa claramente la morfología esférica de las NPs con radios menores a 15 nm en general.

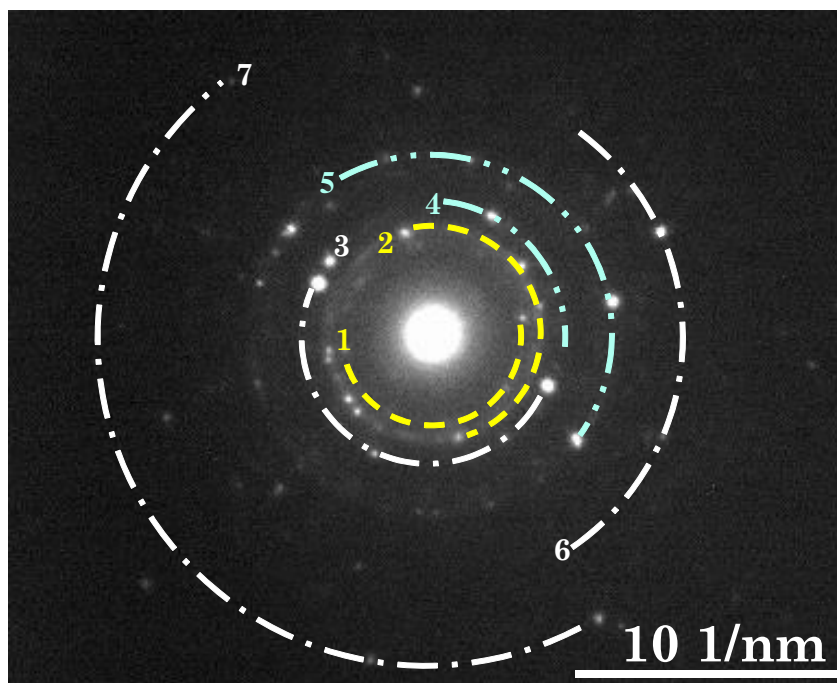


**Figura 5.14:** Imágenes TEM de las suspensiones coloidales de NPs de Fe sintetizadas por FLASiS en agua ((a) - (d)) y en solución acuosa de TSC (e). Las imágenes muestran NPs con estructura esférica donde los números indican su radio.



En el panel (a) la capa que rodea la NP de 30 nm posiblemente es de hidróxido de hierro generada durante la síntesis por FLASiS [214]. El panel (b) es una vista panorámica que muestra la presencia de diferentes tamaños de NPs, las cuales están indicadas por flechas. El panel (c) es otra vista panorámica que incluye NP score-shell señaladas con flechas punteadas. En el panel (d) se observa una NP hueca de Fe, estructura que se genera durante la síntesis mediante FLASiS como se discutió en el Capítulo 4. El panel (e) muestra diferentes NPs esféricas de Fe donde se observa una NP de 12 nm rodeada de otras de radios menores alrededor de 2 y 3 nm.

Las medidas de difracción de electrones se realizan utilizando el mismo microscopio TEM. En ellas se pueden identificar las fases de los óxidos de Fe en las suspensiones coloidales. En la Figura 5.15 se muestra un patrón típico para el coloide de NPs de Fe en agua. Se puede notar que hay halos tenues, lo que sugiere una alta cristalinidad de las NPs.



**Figura 5.15:** Patrón de difracción de electrones para la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua. Las leyendas de los anillos se asocian a valores crecientes del vector de dispersión  $q$ , asociados a los parámetros cristalográficos de la Tabla 5.4.

El patrón de difracción de electrones se ha indexado con las líneas de reflexión del óxido de hierro (tarjetas JCPDS #06-0696 para  $\alpha$ -Fe, #75-0033 para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y #39-1346 para  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los parámetros cristalográficos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\alpha$ -Fe se obtienen a partir del software de simulación del TEM (JEMS) [215].

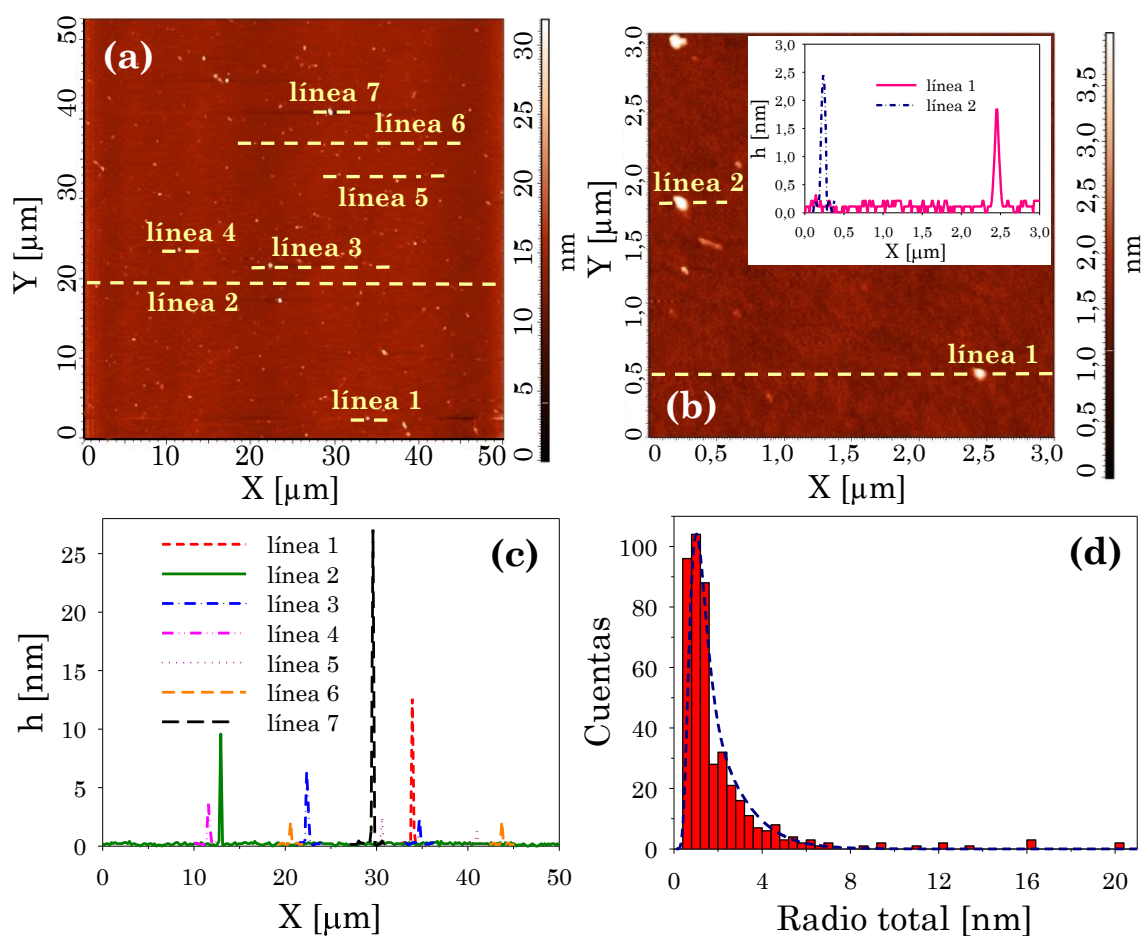
La Tabla 5.4 presenta los anillos de difracción de electrones etiquetados en la Figura 5.15, de acuerdo a las distancias interplanares  $d_{\alpha\text{-Fe}}$ ,  $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  y  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ , y a los correspondientes índices de Miller ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ). No aparecen características de reflexión de otras estructuras.

**Tabla 5.4:** Parámetros cristalográficos derivados del patrón de difracción de electrones de la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua (Figura 5.15).

Anillo	$d_{\alpha\text{-Fe}}$ [nm]	$d_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ [nm]	$d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ [nm]	( $h$ , $k$ , $l$ )
1			0,299	(0, 2, 2)
2			0,255	(1, 3, 3)
3	0,201			(0, 1, 1)
4		0,184		(0, 2, 4)
5		0,147		(3, 0, 0)

Las diferentes fases del óxido de Fe correspondientes a la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , óxido férrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\alpha$ -Fe se distinguen por las distintas distancias interplanares.

En la Figura 5.16 se exhiben imágenes AFM del coloide de NPs de Fe generado en agua.

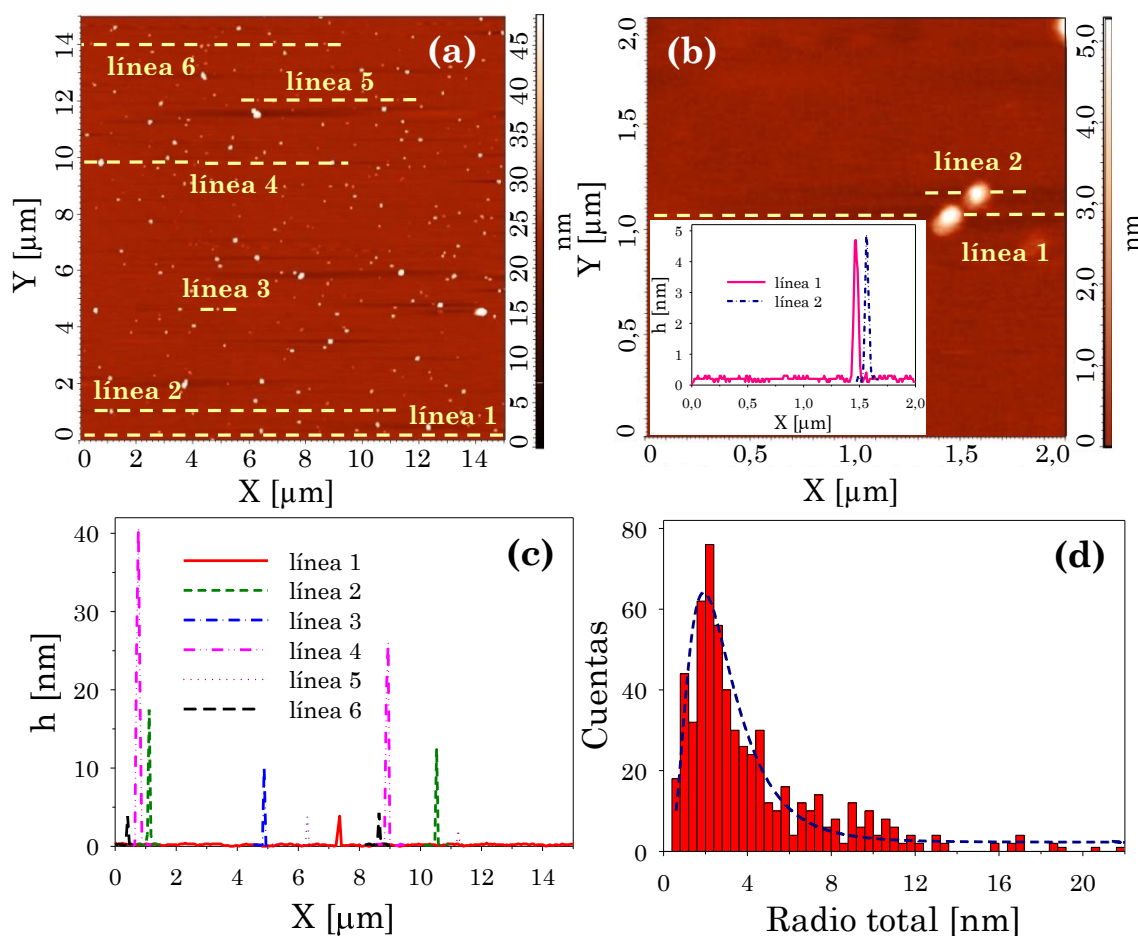


**Figura 5.16:** Imágenes AFM y análisis de tamaño de NPs de la suspensión coloidal de NPs de Fe sintetizadas mediante FLASiS en agua: (a) imagen panorámica de 50 μm × 50 μm de NPs aisladas. (b) Imagen de 3 μm × 3 μm del panel (a) que muestra los tamaños típicos de NPs esféricas pequeñas. El recuadro contiene perfiles de altura de dos líneas seleccionadas. (c) Los perfiles de altura de las líneas seleccionadas 1 - 7 del panel (a) exhiben el diámetro típico de las NPs. (d) Histograma de radios junto con una curva log-normal ajustada con radio modal de 1,8 nm.

El panel (a) es una imagen panorámica 50 μm × 50 μm de una muestra diluida apropiadamente de la suspensión coloidal recién preparada, donde un grupo de NPs aisladas se ven como pequeños puntos, la escala de color representa la altura (diámetro) de las partículas. Las líneas de segmentos 1 - 7 están dibujadas sobre las NPs seleccionadas, cuyos perfiles de altura se observan en el panel (c), donde se ve que los tamaños típicos están por debajo de 5 nm de radio. El panel (b) es un primer plano de 3 μm × 3 μm del panel (a), donde se muestran NPs aisladas de radios de 1 nm y

1,25 nm (perfiles de altura en el recuadro). Finalmente, en el panel (d) se presenta un histograma de tamaños obtenido de varias imágenes AFM teniendo en cuenta más de 400 NPs, la curva log-normal con radio modal de 1,8 nm ajusta las barras de este histograma.

La Figura 5.17 contiene imágenes AFM de NPs provenientes de la suspensión coloidal de NPs de Fe en solución acuosa de 0,25 mM de TSC.



**Figura 5.17:** Imágenes AFM y análisis de tamaño de NPs de la suspensión coloidal de NPs de Fe sintetizada por FLASiS en solución acuosa de 0,25 mM de TSC: (a) imagen panorámica de  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  de NPs aisladas. (b) Imagen de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  que muestra pequeñas NPs esféricas junto con sus perfiles de altura (recuadro). (c) Perfiles de altura de las líneas seleccionadas 1 - 6 en el panel (a) que muestran el diámetro típico de las NPs. (d) Histograma de radio junto con una curva log-normal que ajusta las barras del histograma.



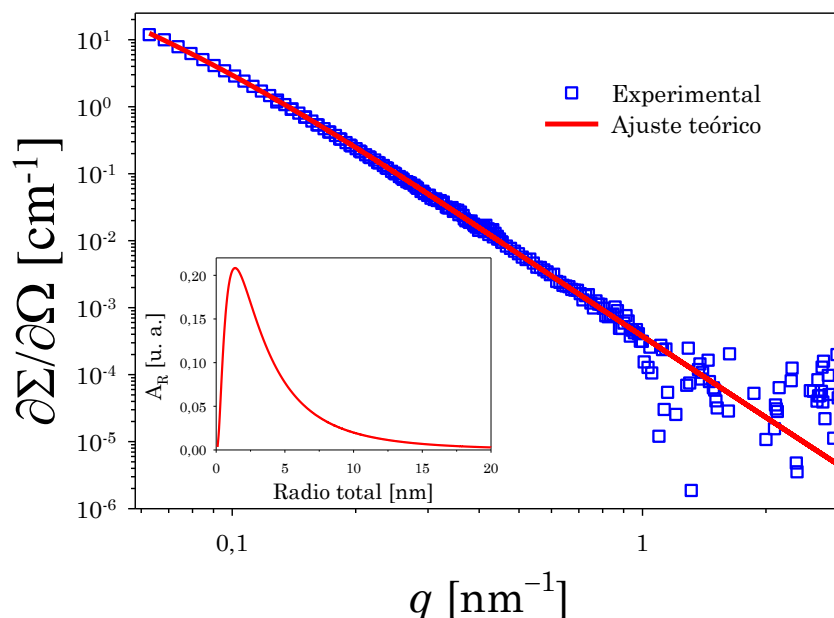
El panel (a) es una imagen panorámica de  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$  que muestra NPs aisladas de una muestra adecuadamente diluida de la suspensión coloidal recién preparada. La escala de color vertical representa la altura o diámetro de las partículas. El panel (b) es una imagen AFM de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  de otra región de la muestra que exhibe NPs aisladas de radios de aproximadamente 2,5 nm (perfiles de altura en el recuadro). Al igual que en el caso del agua, en el panel (c) se presentan los perfiles de altura de las NPs seleccionadas (líneas 1 - 6) de la imagen AFM exhibida en el panel (a). Una distribución log-normal de tamaño con un radio modal de aproximadamente 2 nm describe el histograma de tamaños en el panel (d), el cual se realiza a partir de varias imágenes AFM.

Comparando los resultados de AFM para el agua y para la solución acuosa de TSC, las distribuciones log-normales de tamaños tienen radios modales similares, cercanos a los 2 nm, obteniendo una distribución de tamaños más amplia para el TSC respecto a la de agua.

### 5. 2. 2. 3. Análisis mediante SAXS: determinación de tamaños

La Figura 5.18 muestra la curva log-log de la sección transversal diferencial de dispersión ( $\partial\Sigma/\partial\Omega$ ) de rayos X en función del vector de dispersión ( $q$ ) para la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua. Por un lado, para valores grandes de  $q$ , se observa un comportamiento lineal con pendiente  $-4$ , consistente con la ley de dispersión de Porod para partículas esféricas. Por otra parte, para valores pequeños de  $q$ , la curva tiende a un valor constante de  $\partial\Sigma/\partial\Omega$ , el cual está de acuerdo con la ley de Guinier para NPs polidispersas. A partir del ajuste de los datos experimentales (cuadrados huecos en la Figura 5.18), como se describe en la Sección 3. 3. 5., se determina  $r_0 = 1,59 \pm 0,03\ \text{nm}$  and  $\sigma = 0,914 \pm 0,003$ , lo cual corresponde al radio medio de la partícula  $\langle r \rangle = r_0 e^{\sigma^2/2} = 2,4 \pm 0,1\ \text{nm}$ . La distribución de tamaños mostrada en el recuadro de la

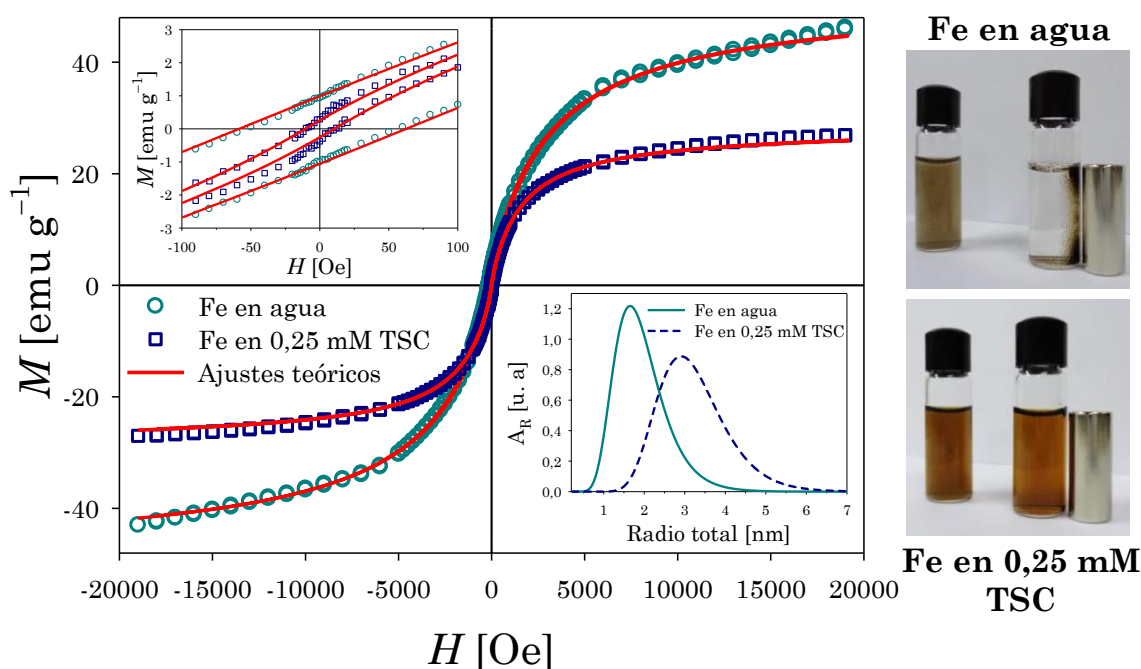
Figura 5.18 está en buen acuerdo con la obtenida mediante el análisis AFM que se observa en la Figura 5.16 (d).



**Figura 5.18:** Datos experimentales (cuadrados huecos) y ajuste teórico (línea continua) de las medidas de SAXS correspondientes a la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua. El recuadro muestra la distribución de tamaños determinada a partir del ajuste de los datos experimentales.

#### 5. 2. 2. 4. Análisis de las propiedades magnéticas

En la Figura 5.19 se presentan a modo comparativo las curvas de magnetización de dependientes del campo a temperatura ambiente para las suspensiones coloidales de NPs de Fe sintetizadas mediante FLASiS en agua y en solución acuosa de 0,25 mM de TSC. A estas medidas de respuesta magnética se le realiza la sustracción teórica de la componente diamagnética del solvente, en este caso del agua. Los ciclos muestran el comportamiento común para un conjunto de NPs superparamagnéticas con ejes de anisotropía magnética orientados aleatoriamente.



**Figura 5.19:** Curvas de magnetización de suspensiones coloidales de NPs de Fe sintetizadas mediante FLASiS en agua y en solución de 0,25 mM de TSC, con 700  $\mu\text{J}$  de energía por pulso. Los recuadros muestran una ampliación de un área muy pequeña del ciclo de histéresis en el origen (arriba a la izquierda) y, la distribución del tamaño de las NPs derivada del ajuste de la curva (abajo a la derecha). En el extremo derecho: se observan fotografías de las suspensiones coloidales que ilustran el efecto de la fuerza magnética en las NPs ejercida por un imán de NdFeB.

El área dentro del ciclo de histéresis es pequeña, indicando que la coercitividad y la magnetización remanente (ver el recuadro en el cuadrante superior izquierdo de la Figura 5.19) es menor que 60 Oe y  $1 \text{ emu g}^{-1}$ , respectivamente, lo cual sugiere que las NPs de Fe son de monodominio magnético en el régimen superparamagnético. A partir del ajuste de esta curva experimental magnética mediante una función de Langevin (Ec. 5.3) y considerando una distribución log-normal de momentos magnéticos, como se describió en la Sección 5. 1. 2. 3. para el caso de Ni, se determinan los valores de  $M_S$ ,  $\langle\mu\rangle$ ,  $N$  de la suspensión coloidal de NPs de Fe, el radio magnético  $r_M$  y el radio total  $r_T$  de las NPs. En la Tabla 5.5 se presentan estos valores determinados para las suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua y en solución acuosa de TSC.

**Tabla 5.5:** Magnetización de saturación  $M_S$ , momento magnético  $\langle\mu\rangle$ , densidad numérica  $N$ , radio magnético  $r_M$  y radio total  $r_T$  de las suspensiones coloidales de NPs de Fe, obtenidos mediante las medidas de VSM en agua y una solución acuosa de 0,25 mM de TSC.

	Fe en agua	Fe en 0,25 mM TSC
$M_S$ [emu g <sup>-1</sup> ]	49,3 ± 0,7	26,7 ± 0,2
$\langle\mu\rangle$ [ $\mu_B$ ]	1,606 ± 21	3.468 ± 28
$N$ [g <sup>-1</sup> ]	2,9 × 10 <sup>18</sup>	0,7 × 10 <sup>18</sup>
$r_M$ [nm]	1,1 ± 0,4	1,5 ± 0,4
$r_T$ [nm]	1,9 ± 0,6	3,2 ± 0,9

Del mismo ajuste teórico se determinan las distribuciones log-normales de radios centradas en 1,7 nm y 3 nm para agua y 0,25 mM de TSC, respectivamente (ver recuadro en el cuadrante inferior derecho de la Figura 5.19). Estos resultados están en buen acuerdo con la distribución de tamaños obtenida a partir del análisis de microscopía AFM. En la Figura 5.19 se observa que después de sustraída la componente diamagnética ( $\chi_p < 0$ ), la suspensión coloidal no alcanza el régimen de saturación magnética incluso a 18 kOe. Esto se debe posiblemente a los efectos superficiales de las NPs, como a un recubrimiento no magnético u orgánico en las NPs. Este efecto se reconoce de igual forma en los datos de la Tabla 5.5, donde se nota que el momento magnético medio de las partículas y la saturación magnética son mayores para las NPs del coloide de NPs de Fe en agua (49,3 emu g<sup>-1</sup>), que para las NPs del coloide de NPs de Fe en TSC (26,7 emu g<sup>-1</sup>). Esto sustenta la idea de que el TSC actúa como un modificador superficial, produciendo un efecto de desorden del spin que disminuye la magnetización de saturación. En ambos casos, la

magnetización de saturación  $M_S$  es menor que para el Fe en tamaño *bulk* ( $217 \text{ emu g}^{-1}$ ) [216].

El cambio suave en la pendiente de magnetización en la región cercana a cero del campo aplicado (recuadro en el cuadrante superior izquierdo), evidencia que pueden existir diferentes fases de óxido. Teniendo en cuenta que las partículas en ese rango de tamaño deberían estar en el régimen superparamagnético, los valores observados de campo remanente y coercitivo se atribuyen a un efecto del spin superficial o a un efecto de la interfaz débil entre dos fases magnéticas.

La migración de las NPs en agua hacia un imán de NdFeB colocado muy cerca de la muestra, es una clara indicación visual de sus propiedades magnéticas (foto en el extremo derecho de la Figura 5.19). Sin embargo, para el caso de las suspensiones coloidales de NPs de Fe en TSC, no se observa migración alguna, incluso después de varias horas de interacción imán-muestra. Esto probablemente se debe al recubrimiento eléctrico repulsivo dentro del sistema que genera el TSC alrededor de cada NP.

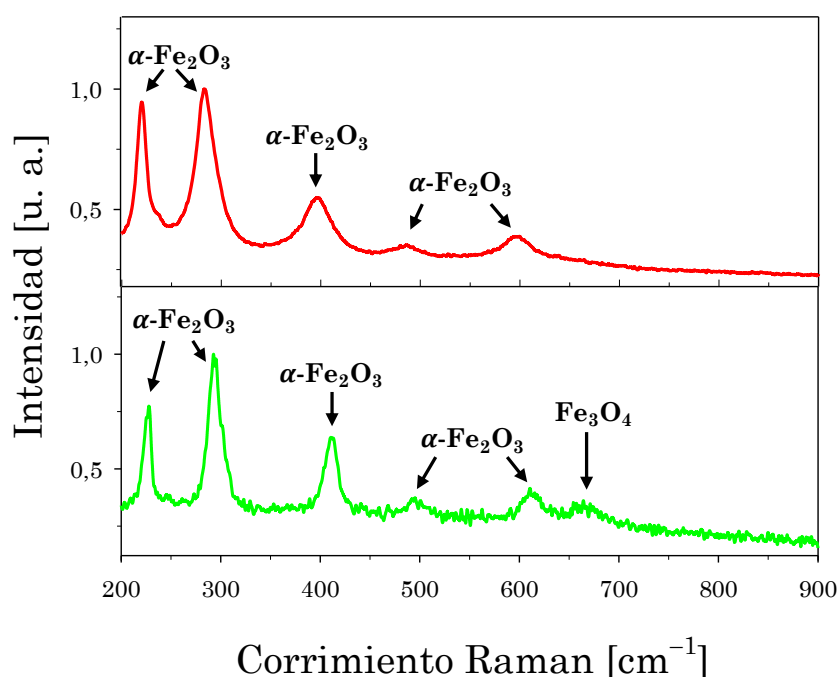
Estos resultados sobre las propiedades de magnetización de las suspensiones coloidales de NPs de Fe concuerdan con los que reportados por Wei *et al.* [92] para NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas por coprecipitación usando TSC y ácido oleico. Sin embargo, las NPs de Fe obtenidas en esta Tesis poseen magnetización de saturación mayor que la determinada por Maneeratanasarn *et al.* [93], quienes publican sobre la síntesis de NPs magnéticas mediante ablación láser de un blanco de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en etanol, agua deionizada y acetona.

### 5. 2. 3. Suspensiones coloidales de NPs de Fe en acetona y etanol

Al igual que para el caso de las suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua y TSC, la forma de las NPs de los coloides de NPs de Fe sintetizados en acetona y etanol, se analiza con microscopía AFM, mientras que la estructura y la morfología mediante microscopía TEM. Finalmente, la composición de las NPs se estudia a través de micro-espectroscopía Raman.

#### 5. 2. 3. 1. Análisis de micro-espectroscopía Raman

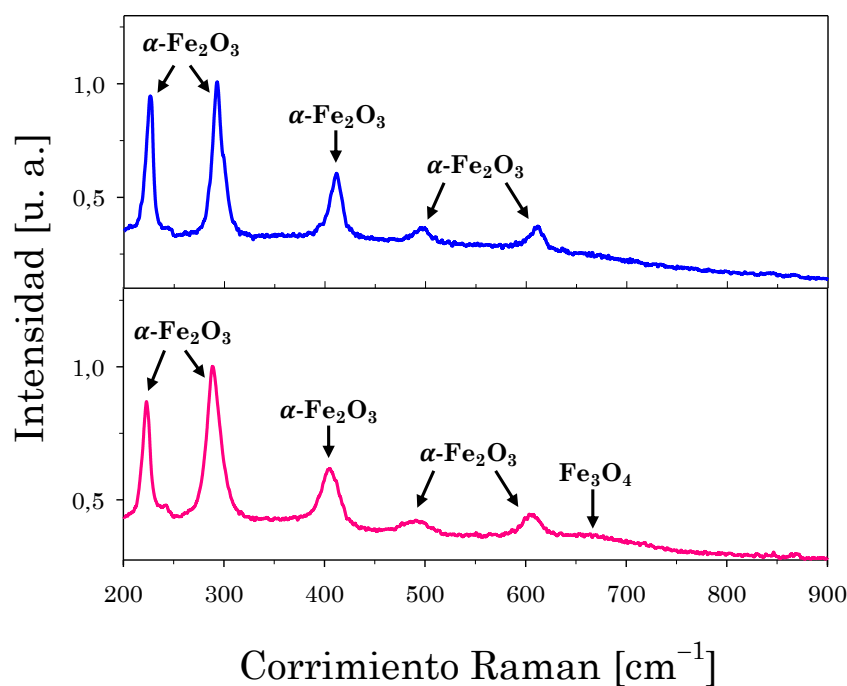
La Figura 5.20 muestra los espectros Raman de la suspensión coloidal de NPs de Fe en acetona.



**Figura 5.20:** Espectros Raman de la suspensión coloidal de NPs de Fe en acetona, registrados en dos regiones diferentes de la muestra. El panel superior presenta señales de Raman sólo de hematita, mientras que el panel inferior muestra señales mixtas de hematita y magnetita.

El panel superior corresponde a un sitio de la muestra secada sobre un portaobjetos con señales Raman de hematita, mientras que el panel inferior exhibe una mezcla de señales de hematita y magnetita en otro sitio de la muestra.

Para el caso de etanol, se obtienen resultados generales similares a los de acetona. Los espectros Raman que se muestran en la Figura 5.21 corresponden a dos sitios diferentes de la muestra: en uno de ellos, sólo se observan señales Raman de hematita (panel superior) mientras que en el otro, están presentes señales mixtas de hematita y magnetita.



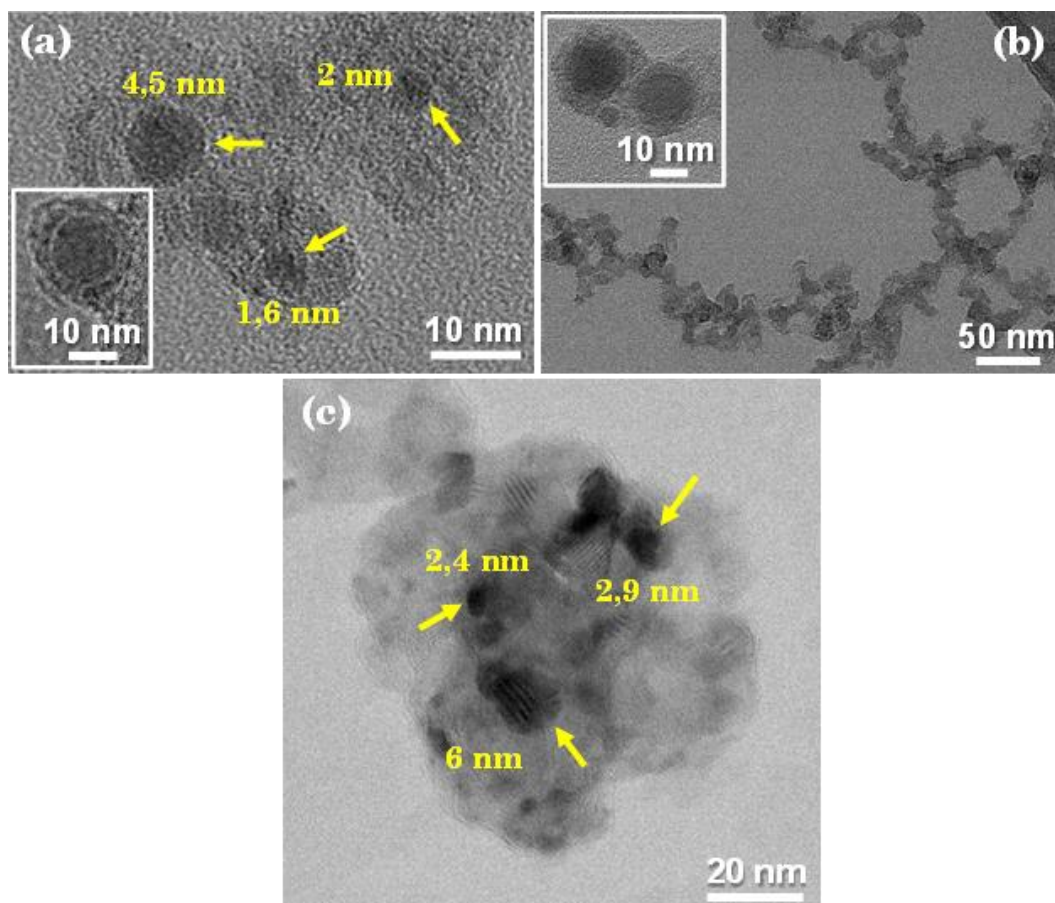
**Figura 5.21:** Espectros Raman de la suspensión coloidal de NPs de Fe en etanol, adquiridos en dos regiones diferentes de la muestra. El panel superior presenta sólo señales Raman de hematita, mientras que el panel inferior exhibe señales mixtas de hematita y magnetita.

Los resultados proporcionados por micro-espectroscopía Raman de las suspensiones coloidales recién preparadas mediante FLASiS en los cuatro solventes, muestran la presencia de magnetita, hematita y maghemita.

Estos resultados difieren de los presentados por Amendola *et al.* [91], que informan solo la presencia de magnetita en muestras generadas por ablación láser de pulsos de ns en agua.

### 5. 2. 3. 2. Análisis de microscopía: morfología y determinación de tamaños

La Figura 5.22 contiene algunas imágenes adquiridas mediante microscopía TEM.

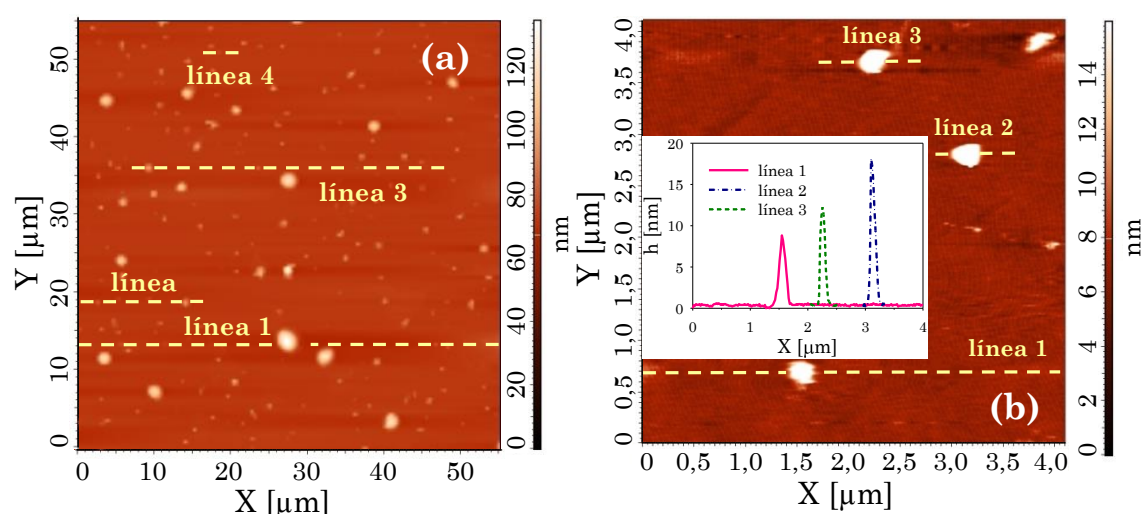


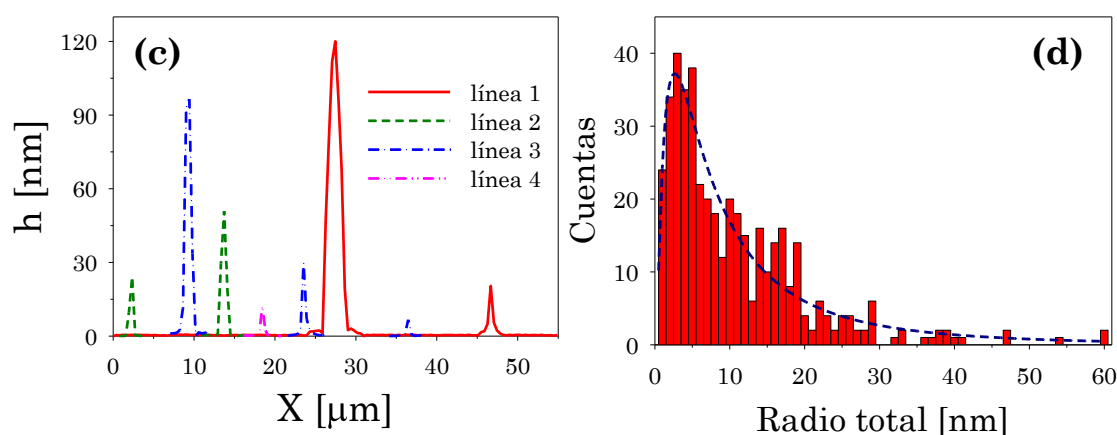
**Figura 5.22:** Imágenes TEM de las suspensiones coloidales de NPs de Fe sintetizadas por FLASIS en acetona (a, b) y en etanol (c). Las imágenes muestran NPs esféricas donde los números indican su radio. Los recuadros muestran NPs con estructura de tipo core-shell.



En los paneles (a) y (b) se muestran NPs pequeñas en acetona, donde se aprecian algunas con estructura core-shell, mientras que en el panel (c) se observa un grupo de NPs de tamaño típico en etanol. En el panel (b) aparece un resultado interesante en el que se observa una estructura de agregación fractal de las NPs. El recuadro de este mismo panel exhibe dos NPs de este agregado que poseen estructura core-shell.

La Figura 5.23 presenta imágenes AFM de las NPs de la suspensión coloidal de NPs de Fe obtenidas a partir de una muestra diluida apropiadamente en acetona. El panel (a) es una vista panorámica de  $55 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$  que contiene NPs esféricas aisladas de tamaños típicos. Las NPs seleccionadas se indican con las líneas de 1 a 4, cuyos perfiles de altura (diámetros) se muestran en el panel (c) de acuerdo con la escala vertical de colores. El panel (b) es una vista de un área más pequeña de  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  de otra región de la muestra que exhibe tres NPs aisladas de radios de 4 nm, 6 nm y 9 nm. El panel (d) es un histograma de tamaño realizado sobre aproximadamente 400 NPs observadas en diferentes imágenes AFM, que presenta un radio modal cercano a 4 nm y una dispersión de tamaño muy amplia.

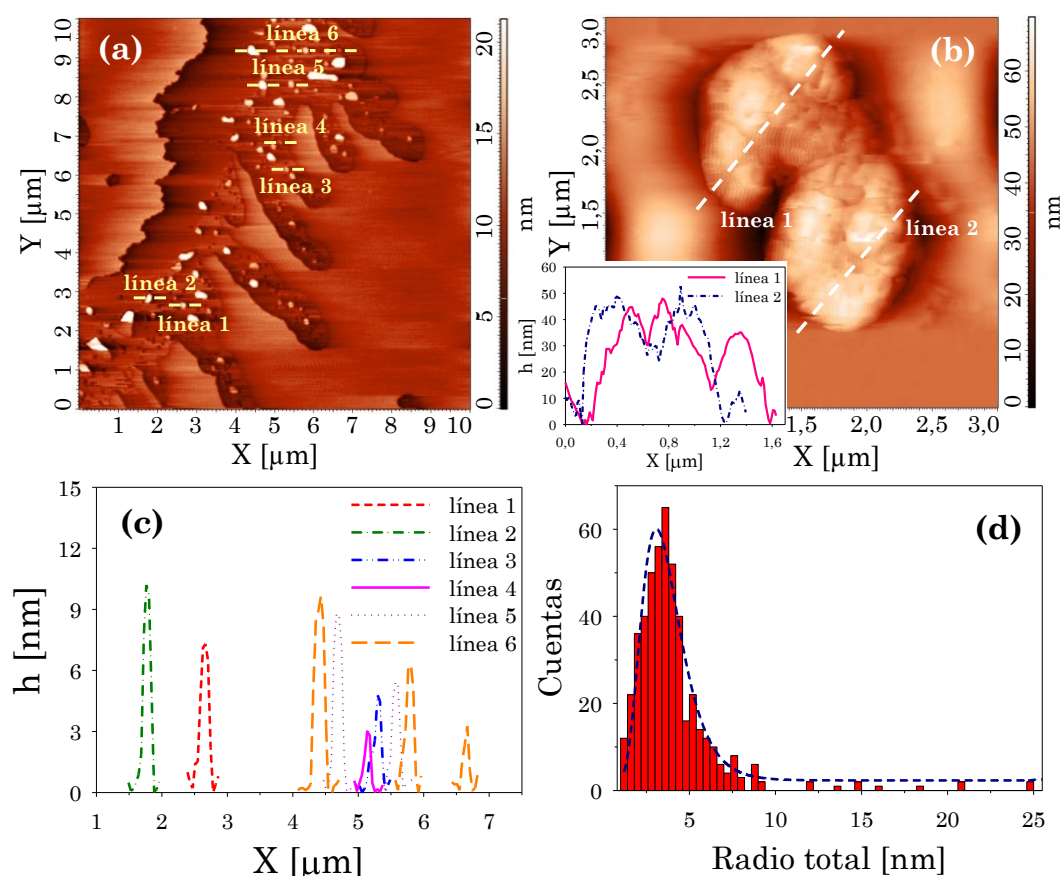




**Figura 5.23:** Análisis de tamaño AFM de las NPs de la suspensión coloidal de NPs de Fe sintetizada mediante FLASiS en acetona: (a) imagen panorámica de  $55 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$  de NPs aisladas; (b) imagen de  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  que exhibe pequeñas NPs esféricas junto con sus perfiles de altura (recuadro). (c) Perfiles de altura de las líneas seleccionadas de 1 - 4 en el panel (a) que muestran el diámetro típico de las NPs. (d) Histograma de radios junto con una curva log-normal de ajuste.

Por otro lado, en la Figura 5.24 se presenta el análisis de microscopía AFM para las muestras coloidales de NPs de Fe en etanol, donde las imágenes son obtenidas con una muestra diluida apropiadamente. Este solvente tiene una tensión superficial menor que la del agua, y menor interacción con la superficie de la mica, lo que hace que el borde de la gota se expanda más rápido. Esto significa que los procesos de secado en la frontera de la gota pueden formar patrones característicos de secado rápido tipo dedos como los que se observan en el panel (a), y así se puede recolectar un gran número de NPs en las estructuras formadas. Las NPs se encuentran de manera aislada o formando aglomerados producidos en el proceso de secado de la muestra. Algunas de las partículas aisladas están indicadas por las líneas 1 a 6 (panel (a)) cuyos perfiles de altura (diámetros) se muestran en el panel (c) de acuerdo con la escala vertical de colores, con radios en el rango de 1 nm a 5 nm. Una estadística más detallada sobre cientos de NPs produce la distribución de tamaños presentada en el panel (d), junto con una curva log-normal con radio modal de 4 nm y una dispersión que incluye NPs de hasta 10 nm.

Por otro lado, se observa un aglomerado típico de NPs en el panel (b), junto con el perfil de la sección transversal a lo largo de las direcciones indicadas por las líneas 1 y 2. Las curvas del perfil (recuadro) sugieren que este aglomerado está formado por tres NPs a lo largo de la línea 1 y por dos NPs a lo largo de la línea 2.



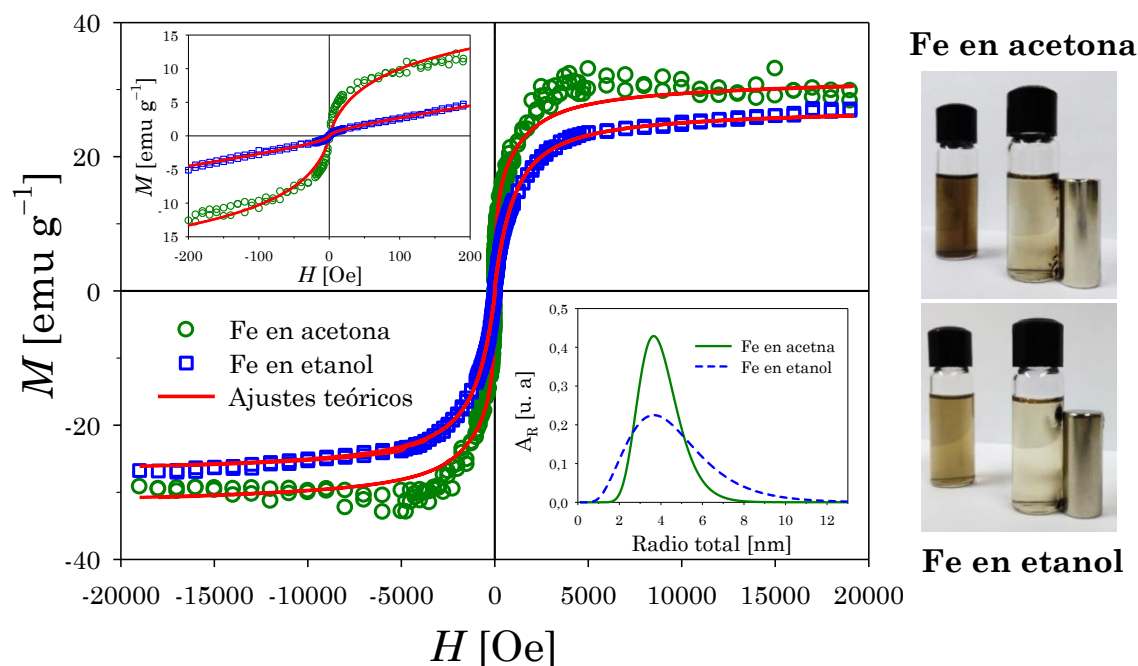
**Figura 5.24:** Análisis de tamaño AFM de NPs de la suspensión coloidal de NPs de Fe obtenida en etanol: (a) imagen panorámica de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  de NPs aisladas y otras aglomeradas; (b) imagen  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  que muestra un aglomerado formado por varias NPs. (c) Perfiles de altura de las NPs seleccionadas por las líneas 1 - 6 en el panel (a) que presentan el diámetro típico de las NPs. (d) Histograma de radio junto con una curva log-normal que ajusta las barras del histograma.

Comparando los histogramas AFM de las suspensiones coloidales obtenidas en acetona y etanol, los resultados indican que el radio modal

para ambos es aproximadamente el mismo, pero la dispersión de tamaño es mucho mayor para el caso de acetona que para etanol.

### 5. 2. 3. 3. Análisis de las propiedades magnéticas

Las curvas de magnetización de las suspensiones coloidales de NPs de Fe en acetona y etanol se presentan en la Figura 5.25, donde se observa que los valores de magnetización de saturación para ambos medios son bastante cercanos:  $30,8 \text{ emu g}^{-1}$  a  $26,5 \text{ emu g}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 5.25:** Curvas de magnetización de las suspensiones coloidales de NPs de Fe recién preparadas en acetona y etanol, sintetizados por FLASiS con  $700 \mu\text{J}$  de energía por pulso. Los recuadros exhiben una ampliación del área del ciclo de histéresis despreciable en el origen (arriba a la izquierda) y la distribución de tamaño de las NPs derivada del ajuste de la curva de magnetización (abajo a la derecha). En el extremo derecho se muestran fotografías de las suspensiones coloidales que ilustran el efecto de la fuerza magnética en las NPs por un imán de NdFeB.

Las fotografías en el extremo derecho de la Figura 5.25 exhiben la migración de las NPs, resuelta en pocos segundos, hacia un imán de NdFeB externo. Nuevamente se determina el régimen superparamagnético en estas suspensiones, dada el área casi nula del ciclo de histéresis en el gráfico de  $M$  vs  $H$  (recuadro superior izquierdo). Este resultado se explica mediante las características monodominio de las NPs y la magnetización relativamente alta en campos externos fuertes de los sistemas coloidales.

Para este tipo de muestra, se necesita una segunda contribución magnética para ajustar el rango completo de  $H$ , la cual se escribe como una segunda función de Langevin que representa la contribución superparamagnética de las NPs más grandes, representando de esta manera una distribución de tamaños total bimodal. Por lo tanto, la expresión completa para el ajuste de las medidas de VSM se describe mediante la expresión:

$$M(H) = N_1 \int_0^\infty \mu_1 L\left(\frac{\mu_1 \mu_0 H}{k_B T}\right) g(\mu_1) d\mu_1 + N_2 \int_0^\infty \mu_2 L\left(\frac{\mu_2 \mu_0 H}{k_B T}\right) g(\mu_2) d\mu_2 + \chi_p H$$

Ec. 5.4

Los parámetros de para ambas distribuciones log-normales se listan en la Tabla 5.6 y se denominan con el subíndice 1 o 2 para cada contribución.

Contrastando las curvas de magnetización de las NPs magnéticas de Fe dispersas en solventes orgánicos con las NPs dispersas en agua, las primeras revelan una susceptibilidad de campo más baja, indicando que los efectos de la superficie se minimizan en las NPs dispersadas en solventes orgánicos, lo que también es consistente con las NPs de mayor tamaño. En ambos casos, la fracción de partículas pequeñas (4,1 nm y 5,2 nm para NPs magnéticas de Fe dispersas en etanol y acetona, respectivamente) es menor que la fracción de NPs de mayor tamaño. Las distribuciones de tamaño

obtenidas del análisis de VSM (recuadro en el cuadrante inferior derecho en la Figura 5.25) están en acuerdo con las derivadas de las mediciones AFM.

**Tabla 5.6:** Magnetización de saturación  $M_S$ , momentos magnéticos  $\mu_1$  y  $\mu_2$ , densidades numéricas  $N_1$  y  $N_2$ , radios magnéticos  $r_{1M}$  y  $r_{2M}$  y, radios totales  $r_{1T}$  y  $r_{2T}$  derivados de las mediciones de VSM de la suspensiones coloidales de NPs de Fe en acetona y etanol.

	Fe en acetona	Fe en etanol
$M_S$ [emu g <sup>-1</sup> ]	$30,8 \pm 0,8$	$26,5 \pm 0,5$
$\langle \mu_1 \rangle$ [ $\mu_B$ ]	$91297 \pm 761$	$12473 \pm 154$
$\langle \mu_2 \rangle$ [ $\mu_B$ ]	$6518 \pm 115$	$4467 \pm 294$
$N_1$ [g <sup>-1</sup> ]	$1,3 \times 10^{15}$	$1,9 \times 10^{17}$
$N_2$ [g <sup>-1</sup> ]	$4,2 \times 10^{17}$	$2,1 \times 10^{17}$
$r_{1M}$ [nm]	$3,4 \pm 2,2$	$1,8 \pm 0,4$
$r_{2M}$ [nm]	$1,9 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$
$r_{1T}$ [nm]	$20 \pm 13$	$4 \pm 2$
$r_{2T}$ [nm]	$4 \pm 1$	$5,2 \pm 0,1$

## Capítulo 6

# Caracterización de clusters y fractales

Durante el proceso de síntesis de coloides por ablación, es posible que aparezca la formación y/o ensamblado de otro tipo de estructuras diferentes de las que se han estudiado hasta el momento en este trabajo de Tesis. Como hemos dicho anteriormente, en la explosión coulombiana producida en el instante en que el pulso láser ultracorto impacta sobre la superficie del metal, se desprenden iones y fragmentos de pocos átomos que tienden a nuclearse para formar NPs metálicas. Sin embargo, una fracción de esos elementos no logran terminar dicho proceso en su interacción con la pluma de plasma. De esta manera, aparecen estructuras de unas pocas decenas de átomos metálicos ensamblados entre sí, denominados clusters. Éstos presentan propiedades ópticas bien definidas que se manifiestan en bandas de absorción y fluorescencia características en el ultravioleta. Dichas bandas se deben a transiciones ópticas permitidas, por lo que no tienen un origen plasmónico similar a las resonancias de NPs metálicas de radios superiores a unos pocos nanómetros. Así, la medida de estas bandas de absorción y fluorescencia en muestras coloidales sugiere la presencia de este tipo de clusters metálicos.

Además de las estructuras subnanométricas de tipo clusters, se observan estructuras auto-ensambladas, originadas por la agregación de NPs en suspensión. Dicha agregación se debe a mecanismos de atracción de Van der Waals [217, 218] entre partículas y al movimiento browniano de la suspensión. Estas estructuras muestran en general un crecimiento fractal característico con la característica autosimilitud de escala.

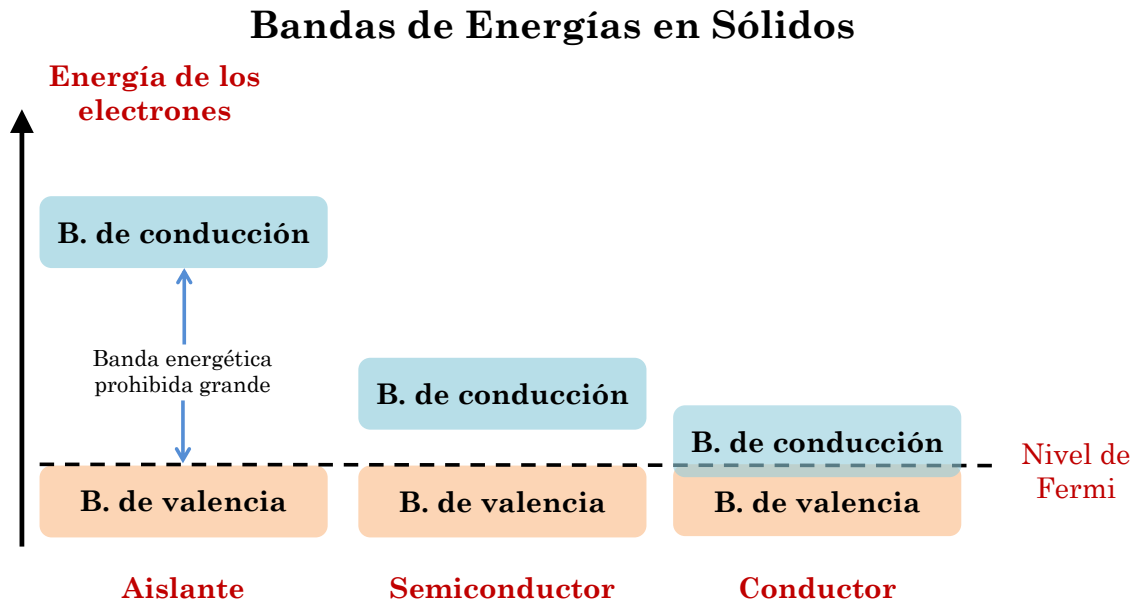
En este Capítulo se discuten los fundamentos básicos para el estudio de clusters de pocos átomos mediante medidas de fluorescencia de suspensiones coloidales de NPs de diferentes metales (Ag, Ni, Al y Cu) sintetizadas por FLASiS a distintas energías. Además, se muestran los resultados obtenidos respecto a la formación de estructuras fractales de NPs sintetizadas también por FLASiS.

## **6. 1. Fluorescencia de clusters metálicos de pocos átomos**

Para comenzar el estudio de fluorescencia de clusters de pocos átomos, se discute de forma breve y conceptual la teoría de bandas de sólidos y cómo, a partir de ella, se puede determinar la presencia de estas estructuras.

Como es sabido, en lugar de tener energías discretas como en el caso de átomos libres, los estados electrónicos en los sólidos forman bandas de energía. La banda de valencia es el intervalo energético más alto que se encuentra ocupado por electrones en el cero absoluto, mientras que la banda de conducción corresponde al lugar energético por encima de la banda de valencia que se encuentra vacío de electrones, también en el cero absoluto.





**Figura 6.1:** Diagrama esquemático de la estructura de bandas para los diferentes tipos de materiales sólidos.

La materia en estado sólido puede ser catalogada en tres grandes grupos de acuerdo a la disposición de las bandas de valencia y conducción: aislantes, semiconductores y conductores. Los aislantes presentan una banda prohibida de gran amplitud energética entre las dos bandas mencionadas, haciendo idealmente imposible conseguir que un electrón transicione desde la banda de valencia a la de conducción, para un sistema a temperatura ambiente. En los semiconductores la distancia energética entre ambas bandas no es tan pronunciada, lo que hace factible que la energía térmica logre hacer transicionar algunos electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Por su parte, los materiales conductores poseen una característica interesante respecto a la posición energética de las bandas: ambas se encuentran semi solapadas. En este caso, los electrones que se encuentran en la región solapada están esencialmente libres, y al menos una fracción de éstos puede moverse a través del material, sufrir aceleraciones debido a la aplicación de un campo eléctrico y permitir la generación de corriente eléctrica y otros tipos de procesos electrónicos y

termodinámicos. Por este motivo, la existencia de electrones en la banda de conducción, es crucial para el proceso de transporte de carga o conducción.

En la Figura 6.1 se muestra esquemáticamente la distribución de las mencionadas bandas para los diferentes tipos de materiales descriptos.

### 6. 1. 1. Energía de Fermi

Un parámetro importante para el entendimiento de la teoría de bandas es el llamado nivel de Fermi, que se entiende como el valor de energía más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura de cero absoluto. Así, este valor de energía separa los niveles totalmente ocupados de los totalmente desocupados a esta temperatura. La posición del nivel de Fermi con relación a la banda de conducción es un factor fundamental en la determinación de las propiedades eléctricas.

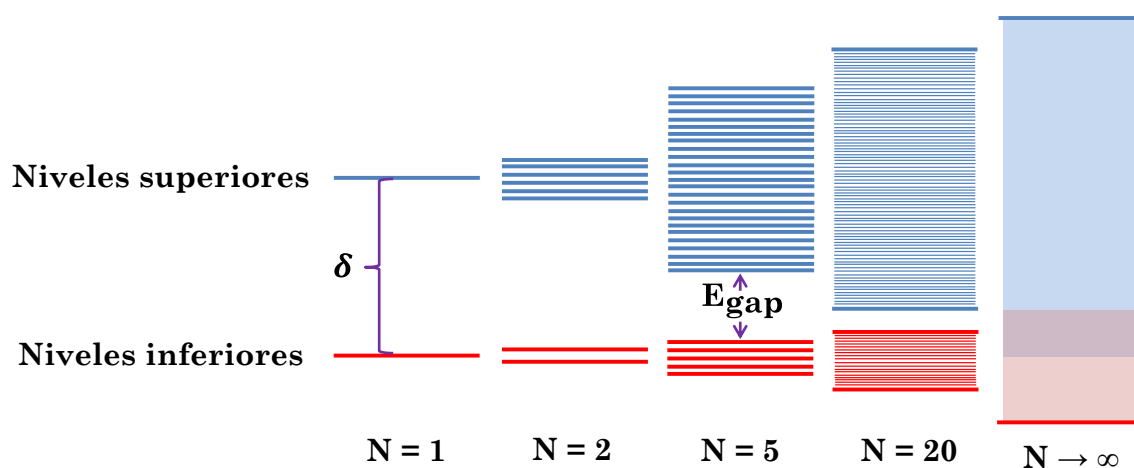
Al ser partículas de spin semientero, los electrones forman parte de la familia de los fermiones cuya distribución de estados viene descrita por la llamada estadística de Fermi-Dirac. Los fermiones cumplen con el principio de exclusión de Pauli, que dicta que dos fermiones no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico. De esta manera, en el cero absoluto, los electrones se encuentran ocupando los niveles más bajos de energía disponibles, constituyendo el llamado *mar de Fermi* o *líquido de Fermi*. El nivel de Fermi se entiende conceptualmente como la superficie de ese mar en el cero absoluto, donde no hay electrones que tengan suficiente energía para elevarse por encima de ella.

## 6. 2. Formación de bandas en metales

Los electrones son partículas de spin semi-entero que verifican el principio de exclusión de Pauli, el cual determina que dos fermiones no

pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico. De esta manera, cuando un sistema posee varios electrones, éstos ocuparán niveles de energía mayores a medida que los niveles inferiores se van llenando.

Para un único átomo con un solo electrón los conjuntos de niveles energéticos inferior y superior están conformados por una única línea, es decir, por un único estado de energía. Cuando el sistema se vuelve cada vez más complejo con más átomos y/o más electrones, aparecen más niveles de energía para dichos conjuntos. Esta aparición de nuevos estados en los conjuntos de niveles inferior y superior se debe a propiedades de la mecánica cuántica, que restringe la ocupación de niveles electrónicos, estableciendo que por cada electrón en el material hay un único estado en el que puede estar presente como así también un conjunto de estados disponibles a los que puede transicionar. Finalmente cuando el número de átomos presentes en un material es considerablemente grande, estos conjuntos de niveles comienzan a aproximarse lo suficientemente entre sí como para formar bandas. En la Figura 6.2 se muestra un esquema de la formación de bandas en un metal según el incremento en el número de átomos  $N$ .



**Figura 6.2:** Diagrama esquemático de la formación de bandas electrónicas.

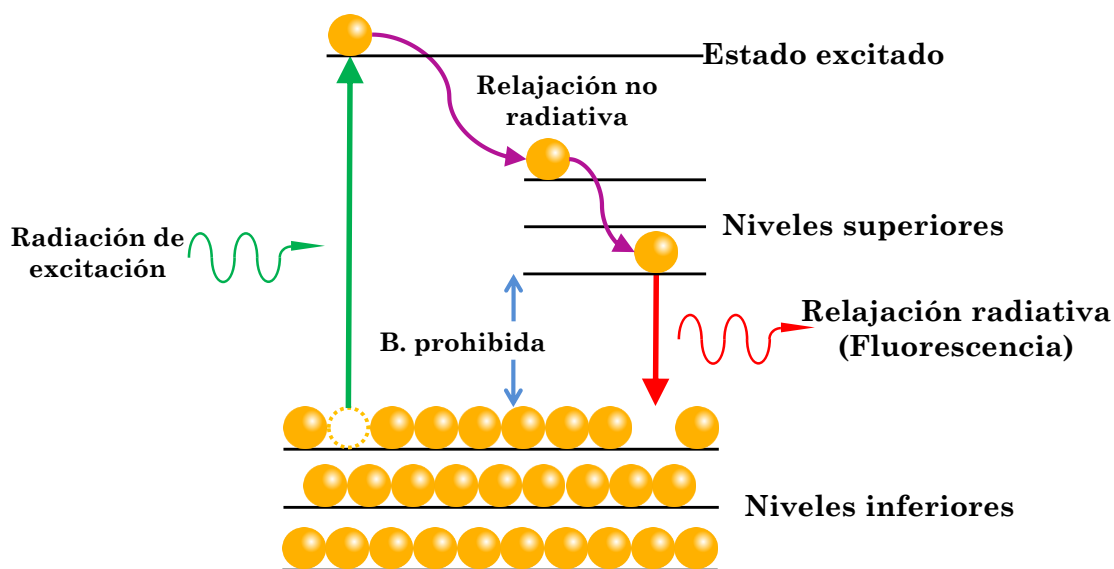
Para el caso de un átomo aislado, la separación energética entre niveles es  $\delta$ . Al incrementar el número de átomos, se muestra el agrupamiento de niveles de energía en dos zonas bien delimitadas, separadas por una región prohibida cuya altura se indica como  $E_{\text{gap}}$ .

### 6. 3. Fluorescencia de clusters

Como ya se ha mencionado anteriormente las propiedades físicas y químicas de las NPs metálicas cambian con el tamaño. A medida que el tamaño se hace más pequeño, la estructura electrónica de la NP cambia de la típica de un metal, en la que los electrones de la superficie se comportan de manera colectiva, a la típica de una molécula de múltiples átomos, con niveles discretos de energía con estructura electrónica HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital)-(Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) [219]. Negishi *et al.* [220] analizaron espectros de la absorción óptica y de difracción de rayos X de una serie de clusters de oro con número exacto de átomos, desde Au<sub>520</sub> a Au<sub>38</sub>. Encontraron que hay una clara transición en los espectros de absorción óptica de una banda plasmónica típica de metales, a una banda con estructuras vibracionales típicas de las moléculas, cuando el tamaño de la nanopartícula se reduce de 187 a 144 átomos. Negishi *et al.* [220] demostraron que los clusters con 144 átomos o menos ya no tienen la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, como confirmación de la pérdida del comportamiento metálico en torno a este tamaño. Esto indica que para clusters de pocos átomos metálicos, aparece un distanciamiento entre diferentes niveles electrónicos (Figura 6.2) de tal forma que son posibles las transiciones electrónicas radiativas similares a los casos de moléculas o semiconductores.

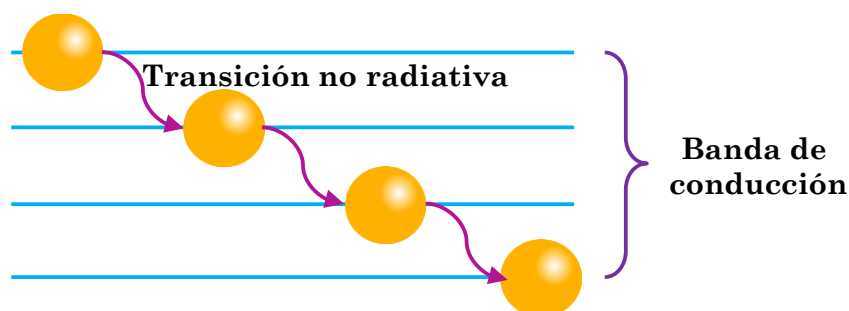
Este tipo de transiciones electrónicas radiativas aparecen después de que un electrón es excitado desde el conjunto inferior de niveles de energía al superior, de tal forma que realiza diferentes transiciones energéticas para

relajarse y volver al estado inicial. Esta relajación o pérdida de energía, se puede lograr mediante una combinación de decaimientos no radiativos (pérdida de energía a través de procesos vibracionales) y el decaimiento radiativo (pérdida de energía a través de emisión de luz). En la Figura 6.3 se muestra un diagrama de las transiciones de excitación y relajación mencionadas. El decaimiento no radiativo por modos de vibración se produce normalmente entre niveles de energía cercanos, mientras que el decaimiento radiativo genera fotones de energía igual al salto cuántico realizado [221].



**Figura 6.3:** Diagrama esquemático de las transiciones radiativas y no radiativas.

En general, las transiciones no radiativas son más probables que las radiativas [222], por esta razón cuando los electrones están en un nivel de energía del conjunto superior, se desexcitan no radiativamente hasta llegar al menor nivel de energía (Figura 6.4).



**Figura 6.4:** Diagrama esquemático de las transiciones electrónicas más probables (no-radiativas).

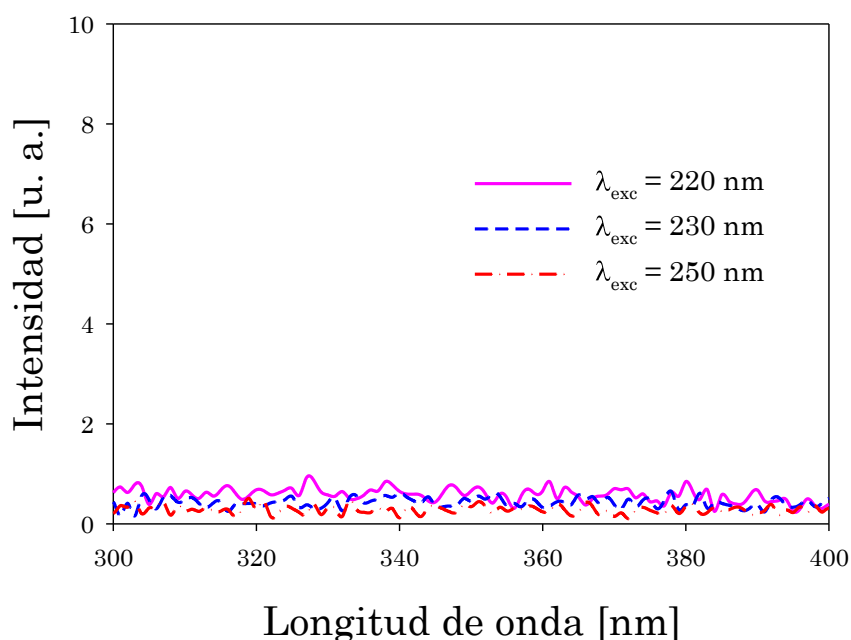
Finalmente, cuando el electrón está en el mínimo nivel del conjunto de niveles superiores, se desexcita a un nivel del conjunto inferior mediante la emisión de luz. A este fenómeno se le conoce como fluorescencia [141]. De esta forma, mediante la medida del espectro de fluorescencia de una suspensión coloidal se puede determinar la presencia de clusters de pocos átomos.

### 6.3.1. Fluorescencia de clusters de Ag, Ni, Al y Cu sintetizados por FLASiS

Como se discute en la Sección anterior los clusters metálicos de pocos átomos generan procesos de fluorescencia. Por este motivo, diferentes autores [94–100] usan este tipo de medición para la caracterización de clusters de pocos átomos en suspensiones coloidales de nanoestructuras metálicas. De acuerdo a este referente, en este trabajo de Tesis se realizan medidas de fluorescencia de suspensiones coloidales de NPs de diferentes metales sintetizadas por FLASiS en agua, mediante un espectrofluorímetro comercial como se describe en la Sección 3.2.2.6. del Capítulo 3.

### 6. 3. 1. 1. Fluorescencia del H<sub>2</sub>O

Las suspensiones coloidales de los metales de interés están sintetizadas principalmente en base acuosa, por lo tanto se debe caracterizar previamente el espectro de fluorescencia del agua, para establecer el blanco espectral de referencia. En la Figura 6.5 se aprecia el espectro de fluorescencia del agua excitada con diferentes longitudes de onda ( $\lambda_{\text{exc}}$ ).



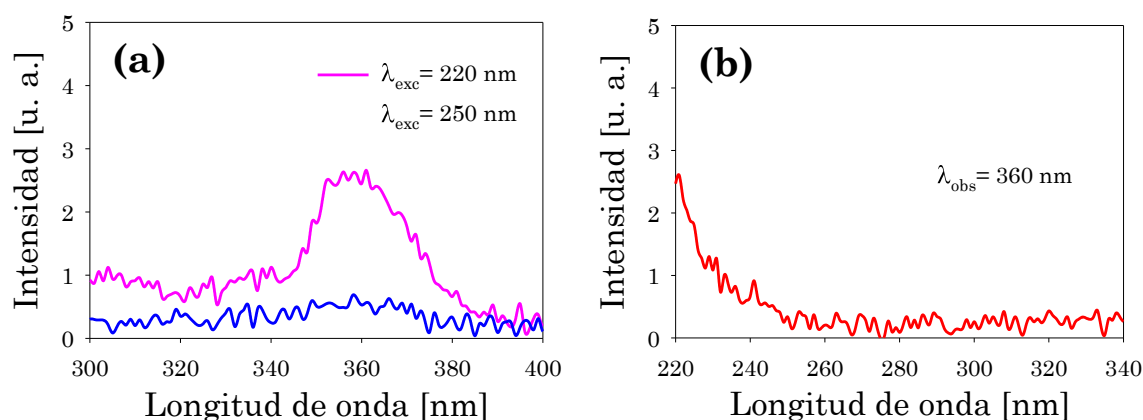
**Figura 6.5:** Espectros de fluorescencia del H<sub>2</sub>O para diferentes longitudes de onda de excitación.

Los espectros de fluorescencia fueron colectados en el rango de 220 nm - 900 nm, sin embargo por las características de las redes de difracción del monocromador en el equipo, se muestra sólo la región espectral de 300 nm a 400 nm, donde aparecen los resultados interesantes y no los picos de difracción producidos por la luz dispersada en cada medida.

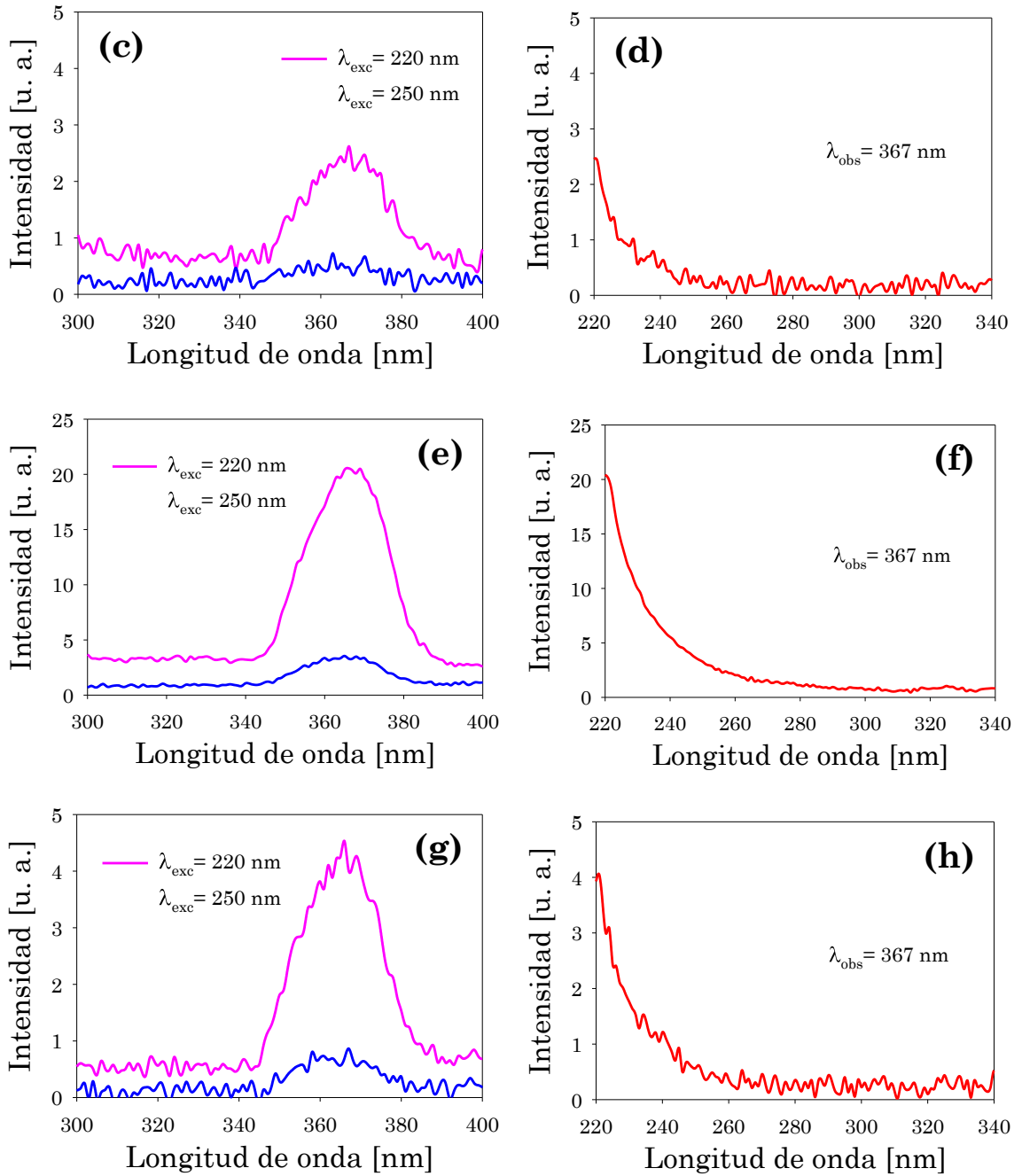
A partir del resultado anterior, se observa que el agua no produce fluorescencia en el rango espectral de interés, por lo tanto se tiene un buen blanco espectral de referencia para estudiar la fluorescencia producida por las suspensiones coloidales de NPs metálicas.

En las curvas de la izquierda de la Figura 6.6 (paneles (a), (c), (e) y (g)) se muestran los espectros de fluorescencia de clusters de Ag, Ni, Cu y Al para  $\lambda_{\text{exc}} = 220 \text{ nm}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$ . Mientras que, en las curvas de la derecha (paneles (b), (d), (f) y (h)) se presentan los espectros de excitación correspondientes a cada uno de los coloides obtenidos. Estos espectros de excitación son observados en la longitud de onda del máximo de fluorescencia para cada muestra.

En la Figura 6.6 se observa que los clusters en las suspensiones coloidales fluorescen en rangos espectrales similares. Sin embargo, la posición del máximo de fluorescencia es diferente. Esta diferencia se aprecia mejor en la Figura 6.7 donde se muestran los espectros de fluorescencia para las distintas suspensiones coloidales, excitados con  $\lambda_{\text{exc}} = 220 \text{ nm}$ , siendo esta longitud de onda la posición del máximo en los espectros de excitación para todos los casos. Lo anterior indica que la excitación se produce por transiciones de los electrones más cercanos al núcleo, que son los que interactúan con longitudes de onda pequeñas (de mayor energía), como se explica en la Sección 2. 2.



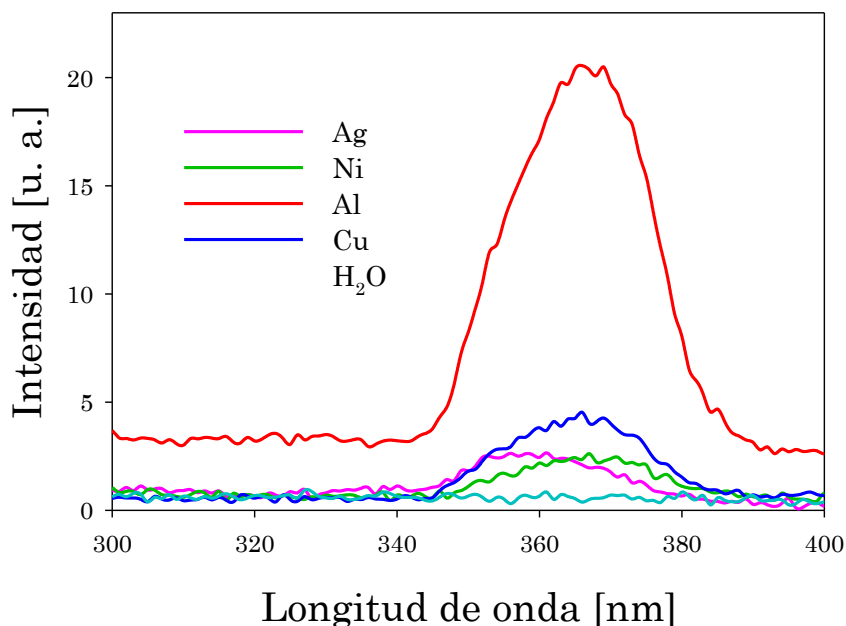




**Figura 6.6:** Espectros de fluorescencia de las suspensiones coloidales de NPs de: (a) Ag, (c) Ni, (e) Al y (g) Cu, excitados con  $\lambda_{exc} = 220$  nm y  $\lambda_{exc} = 250$  nm. Espectros de excitación de los coloides de: (b) Ag observado en  $\lambda_{obs} = 360$  nm, (d) Ni, (f) Al y (h) Cu, estos tres últimos observados en  $\lambda_{obs} = 367$  nm.

El hecho de no observar otros picos en los espectros de excitación de los diferentes metales sugiere que la generación de la fluorescencia se

produce a través de un único canal, por absorción directa de un fotón de energía correspondiente a  $\lambda_{\text{exc}} = 220$  nm hacia un nivel alto y una posible relajación vibracional desde éste hacia el nivel superior de la emisión fluorescente.

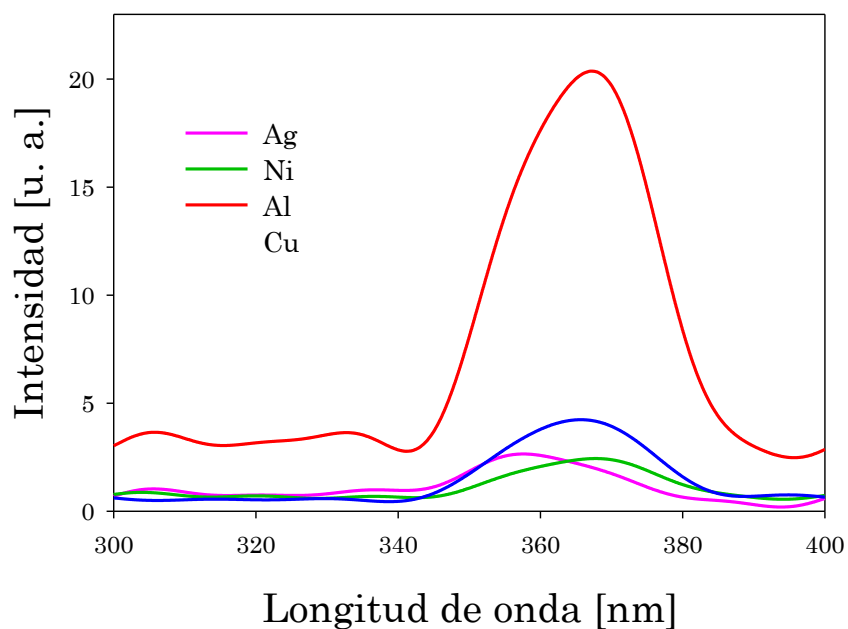


**Figura 6.7:** Espectros de fluorescencia de suspensiones coloidales de NPs de Ag, Ni, Al y Cu; excitados con  $\lambda_{\text{exc}} = 220$  nm. Además, se muestra el espectro de fluorescencia del agua como referencia.

En la Figura 6.7 se observa que la suspensión coloidal de NPs de Al presenta mayor fluorescencia que los demás metales. Una posible razón es la mayor generación de clusters de Al debido a que este metal presenta una banda de absorción bulk centrada en 800 nm, coincidente con la longitud de onda del láser de Ti:Za utilizado para la ablación.

Para obtener mayor información sobre la posición del máximo de fluorescencia, se realiza un filtrado de Fourier para frecuencias altas sobre los espectros obtenidos (Figura 6.7). Los resultados del filtrado se muestran

en la Figura 6.8, y los valores del máximo de fluorescencia de Ag, Ni, Al y Cu se listan en la Tabla 5.1.



**Figura 6.8:** Espectros de fluorescencia mostrados en la Figura 6.7 después de un proceso de filtrado de Fourier para frecuencias altas.

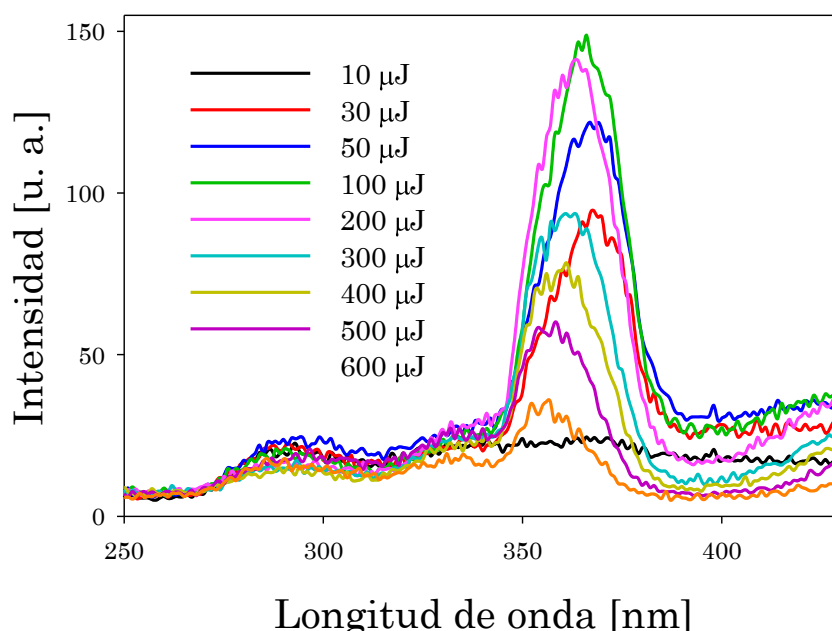
**Tabla 6.1:** Posición del máximo de fluorescencia para las diferentes suspensiones coloidales estudiadas.

Metal	Posición del máximo de fluorescencia [nm]
Ag	358
Ni	367
Al	366
Cu	368

A partir de los espectros de fluorescencia registrados, se concluye que en las suspensiones coloidales fabricadas mediante FLASiS se generan estructuras muy pequeñas o clusters metálicos de pocos átomos que coexisten con las NPs de radios de pocos nanómetros ya caracterizadas mediante diferentes técnicas en los Capítulos 4 y 5.

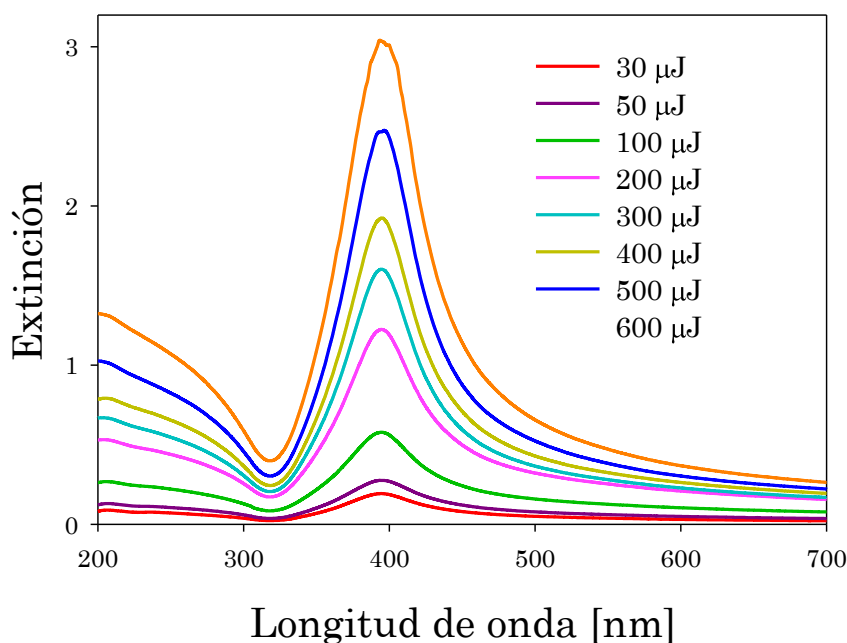
### 6.3.2. Fluorescencia de clusters de Ag fabricados mediante FLASiS con diferentes energías

Se presenta ahora los resultados experimentales de fluorescencia de clusters metálicos aplicado al caso de Ag, estudiando su comportamiento en función de la energía de FLASiS usada durante la síntesis. En la Figura 6.9 se muestran los espectros de fluorescencia de coloides de NPs de Ag en agua sintetizadas usando diferentes energías por pulso (10  $\mu\text{J}$  a 600  $\mu\text{J}$ ), todas excitadas con  $\lambda_{\text{exc}} = 220 \text{ nm}$ .



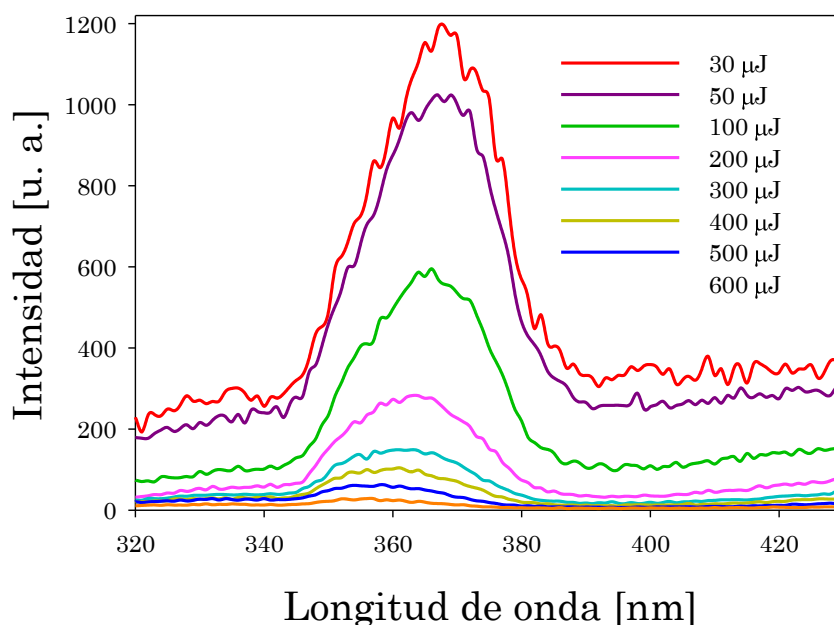
**Figura 6.9:** Espectros de fluorescencia de las suspensiones coloidales de NPs Ag en agua sintetizadas por FLASiS con diferentes energías por pulso, excitadas con  $\lambda_{\text{exc}} = 220 \text{ nm}$ .

Se debe tener cuidado al interpretar estos resultados ya que para hacer un estudio comparativo de los espectros de fluorescencia, se deben normalizar a la absorbancia en 220 nm para las diferentes energías de síntesis. Puesto que esta absorbancia es la energía de excitación que están recibiendo las estructuras presentes en el coloide. En la Figura 6.10 se presentan los espectros de extinción experimentales de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS con diferentes energías, observándose que para  $\lambda_{\text{exc}} = 220 \text{ nm}$  la respuesta de cada espectro es diferente.



**Figura 6.10:** Espectros de extinción experimentales de las suspensiones coloidales de NPs de Ag en agua sintetizadas por FLASiS con diferentes energías.

En la Figura 6.11 se muestran los espectros normalizados. Se ve cómo finalmente las muestras que mantienen mayor eficiencia cuántica de fluorescencia respecto a la longitud de onda de excitación, son aquellas sintetizadas con menores energías de 30  $\mu\text{J}$  y 50  $\mu\text{J}$ .



**Figura 6.11:** Espectros de fluorescencia mostrados en la Figura 6.9 normalizados por la extinción de luz en  $\lambda = 220$  nm.

Asimismo se observa que el máximo de la banda de fluorescencia presenta un corrimiento monótono hacia el azul (menores longitudes de onda) a medida que la energía utilizada en la síntesis aumenta. En la Tabla 6.2 se muestran los correspondientes valores de  $E_{\text{gap}}$  determinado para los distintos coloides sintetizados.

Este desplazamiento del máximo de fluorescencia hacia longitudes de onda menores está relacionado con valores crecientes de la banda prohibida  $E_{\text{gap}}$ , sugiriendo que los clusters obtenidos con energías crecientes están conformados por un menor número de átomos. Según este análisis se prueba que, al sintetizar las suspensiones coloidales por FLASiS empleando energías altas, se producen estructuras de menor tamaño (menor cantidad de átomos). Nuestros resultados muestran una tendencia compatible con los obtenidos por Ledo *et al.* [96] quienes estiman clusters de unas pocas decenas de átomos, analizando los espectros de fluorescencia obtenidos a partir de microemulsiones.

**Tabla 6.2:**  $E_{\text{gap}}$  de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas con diferentes energías por pulso.

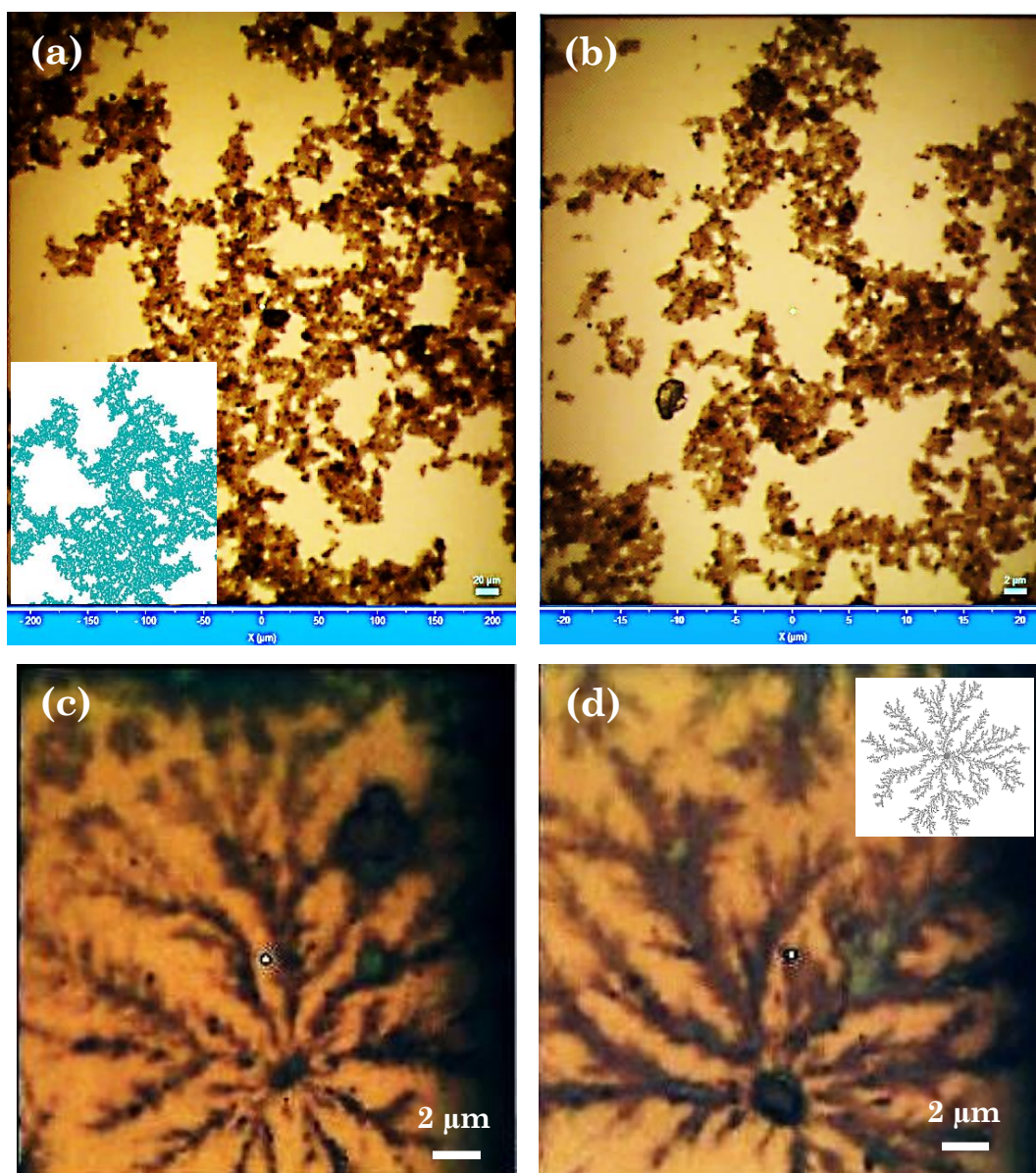
Energía de síntesis [ $\mu\text{J}$ ]	$E_{\text{gap}}$ [eV]
10	3,35
30	3,37
50	3,38
100	3,39
200	3,41
300	3,43
400	3,44
500	3,46
600	3,48

Es evidente que la explicación detallada de este resultado debe encontrarse en un modelo de ablación láser en líquidos o un cálculo de formación de clusters por primeros principios, utilizando parámetros adecuados para reproducir las condiciones experimentales. Estos resultados abren la posibilidad de sintetizar, caracterizar e implementar clusters de pocos átomos generados mediante FLASiS. Tanto los cálculos teóricos como los experimentos dirigidos a obtener clusters de tamaños controlados serán el objetivo de una futura investigación.

## 6. 4. Estructuras auto-ensambladas de NPs de Fe sintetizadas por FLASiS

Las características de auto-ensamblado de tipo fractal se estudian para las NPs de Fe en diferentes escalas, usando la técnica de microscopía adecuada. La Figura 6.12 muestra imágenes de microscopía óptica de una gota de la suspensión coloidal de NPs de Fe en agua, sonicada durante 15 min, diluida en 1/10 (v/v) y secada aumentando la temperatura de 25 °C a 50 °C en un intervalo de tiempo de 15 min. En este proceso, la gota depositada se evapora al aumentar rápidamente la temperatura, lo que induce condiciones de desequilibrio que generan la difusión de las NPs dentro de la gota, contribuyendo a la formación de las estructuras fractales 2D observadas. Por lo tanto, la estructura resultante depende de la concentración de NPs y del gradiente de temperatura del proceso de secado. El protocolo de secado que se emplea es similar al utilizado por Santillán *et al.* [218], en suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS en agua, para asegurar la formación de estas estructuras fractales. La estructura auto-ensamblada mostrada en los paneles (a) y (b) se produce preferentemente en la zona periférica de la gota después del secado. Se puede ver que, en escalas de tamaño que difieren en un orden de magnitud (20  $\mu\text{m}$  en el panel (a) y 2  $\mu\text{m}$  en el panel (b), respectivamente), e incluso tres órdenes de magnitud (imagen TEM en la Figura 5.22), es evidente la propiedad de auto-similitud del patrón. Las NPs se aglomeran en patrones compatibles con las características topográficas y geométricas de fractales de percolación 2D [216, 223]. El recuadro del panel (a) exhibe la simulación de un grupo de percolación de dimensión fractal 1,89, cuyo patrón general coincide con el fractal experimental observado. Este tipo de muestras son las utilizadas para el análisis Raman descrito en la Sección 5. 2. 1.



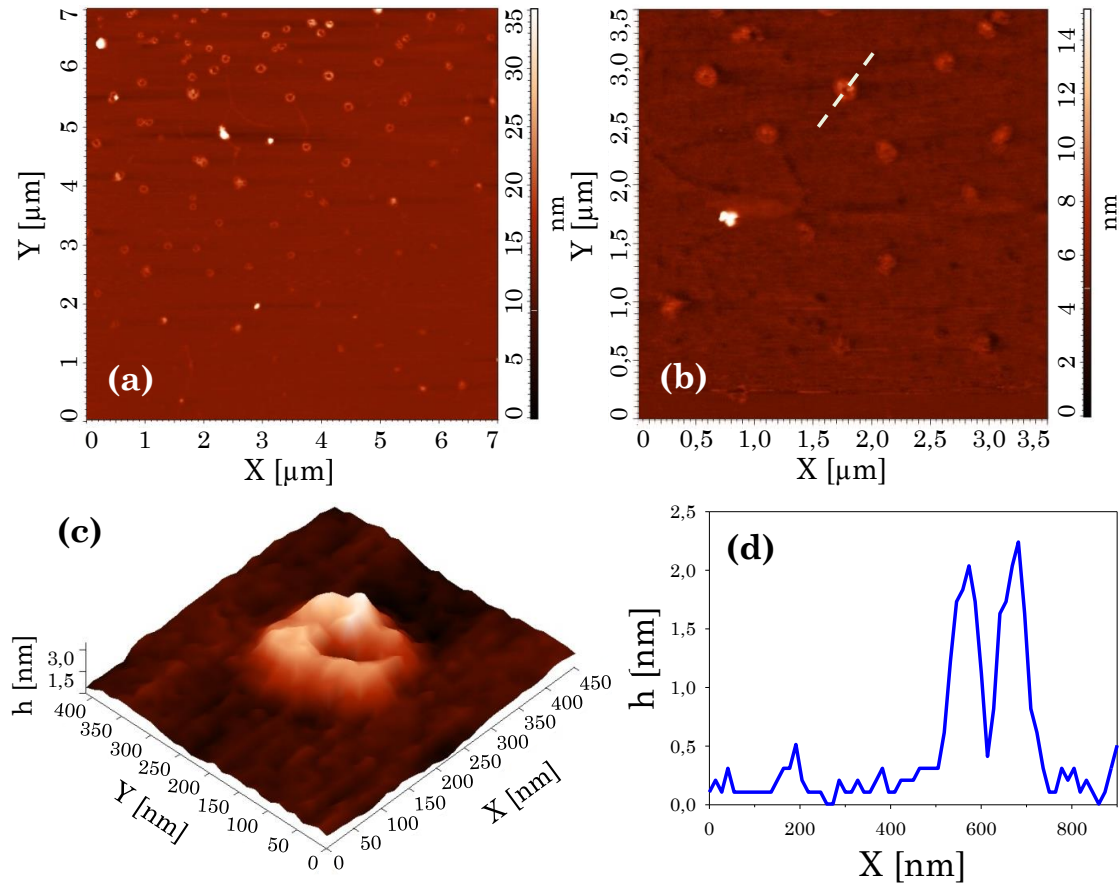


**Figura 6.12:** Imágenes de microscopía óptica de NPs de Fe auto-ensambladas, provenientes de las suspensiones coloidales en agua. La barra de escala en el panel (a) es de 20  $\mu\text{m}$ , mientras que en los paneles (b), (c) y (d) es de 2  $\mu\text{m}$ . El recuadro en el panel (a) es una simulación de percolación que produce un fractal como el obtenido. En los paneles (c) y (d) se presentan otras estructuras fractales de tipo ramificado como el derivado por simulación.

Los paneles (c) y (d) muestran incluso otro tipo de fractales, ubicados también preferentemente cerca de la frontera en la gota seca. Este tipo de crecimiento ramificado es típico de un proceso de agregación limitada por difusión, aplicable a cualquier sistema de partículas donde la difusión dada

por el movimiento browniano, es el principal medio de transporte de las mismas [223, 224]. Para este caso de fractales de ramificación central la dimensión fractal en 2D es 1,70.

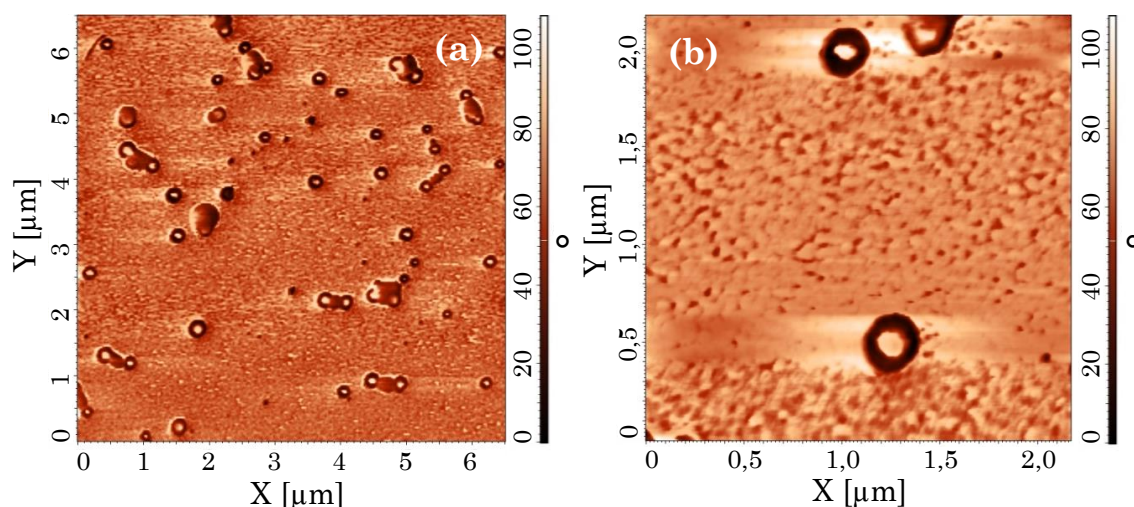
Cuando la muestra coloidal original sintetizada en agua se diluye 1/100 (v/v) y se seca a 50 °C durante 2 h para la observación en el AFM, se perciben estructuras particulares. La Figura 6.13 contiene imágenes AFM de NPs auto-ensambladas en forma de anillo, consistentes con la naturaleza dipolar de la interacción entre las NPs donde la configuración nariz-cola minimiza la energía.



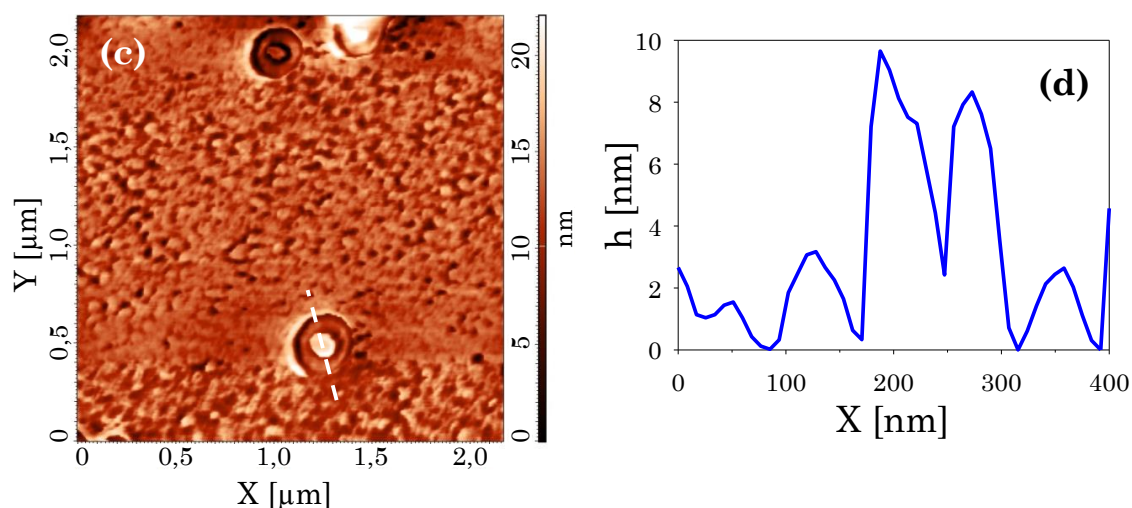
**Figura 6.13:** Imágenes AFM de NPs auto-ensambladas en forma de anillo provenientes de la suspensión coloidal sintetizada en agua. (a) Vista panorámica; (b) vista de primer plano con algunas estructuras anulares aisladas; (c) vista tridimensional de una sola estructura anular aislada y (d) perfil de altura transversal de la línea trazada en el panel (b).

El panel (a) es una vista panorámica donde se aprecian las estructuras anulares, mientras que el panel (b) es una vista en primer plano que exhibe estas estructuras aisladas, una de las cuales se selecciona para mediciones detalladas en una vista 3D (panel (c)). Con estas medidas, se comprueba que estas estructuras anulares están compuestas por varias NPs, con perfil de altura transversal de aproximadamente 2 nm (panel (d)).

Se encuentran estructuras similares al realizar el mismo procedimiento de sacado sobre las suspensiones coloidales de NPs de Fe en soluciones acuosas de TSC. En la Figura 6.14 se muestran imágenes AFM de NPs auto-ensambladas. El panel (a) es una vista panorámica de una imagen AFM registrada en modo fase, donde se observa un buen número de estructuras anulares, indicando que no es un caso particular la formación de estos anillos, sino más bien una situación frecuente bajo ciertas condiciones experimentales. El panel (c) es una vista en primer plano de una región donde se aprecian dos de estas estructuras. El perfil transversal de uno de los anillos presentes en el panel (c) en la dirección de la línea de puntos se exhibe en el panel (d). Finalmente, el panel (b) es la misma imagen AFM que el panel (c) en modo fase, lo que prueba que las estructuras anulares son de un material diferente al resto del fondo.







**Figura 6.14:** Imágenes AFM registradas en modo fase de NPs auto-ensambladas en forma de anillo: (a) vista panorámica y (b) vista en primer plano de un par de estructuras aisladas. En el panel (c) se muestra la imagen AFM topográfica correspondiente al panel (b), donde se traza una línea para obtener el perfil de altura de la estructura anular observado en el panel (d).

En resumen, se observan estructuras 2D auto-ensambladas en las muestras preparadas para las mediciones de Raman y AFM. En la primera técnica, se perciben fractales de tipo percolación y de crecimiento central ramificado en dos escalas diferentes. En la segunda, las NPs generan estructuras en forma de anillo de aproximadamente 2 nm de altura y unos pocos cientos de nm de diámetro. Este tipo de estructuras se encontraron tanto en agua como en la solución acuosa de TSC. Según el análisis Raman que se realiza en la Sección 5. 2. 1., se confirma que estas estructuras fractales están formadas por NPs con presencia de óxido de Fe.

## Capítulo 7

# Sensor de partícula simple de contaminantes en agua

En los últimos años, los sensores plasmónicos basados en nanoestructuras metálicas (películas delgadas o NP aislada), han provocado gran interés en la investigación científica debido a sus atractivas propiedades ópticas y a su aplicación en campos como la medicina [11, 16, 109], la química [102–104], la física [101–103, 105, 107, 110] y el medio ambiente [108]. En particular, las características plasmónicas de NPs metálicas son sensibles tanto a la morfología y composición de la NP como al medio que la rodea, permitiendo la utilización de estas NPs como sensores.

En este Capítulo se realiza el análisis teórico de los espectros de extinción de una NP aislada de Ag sumergida en agua con diferentes concentraciones de contaminantes orgánicos como el etanol. La inclusión del contaminante se tiene en cuenta como una corrección al índice de refracción del medio circundante de las NPs. Esta corrección se logra a partir del cálculo de la función dieléctrica efectiva mediante la ecuación de Bruggeman [225].

## 7. 1. Ecuación de Bruggeman

La ecuación de Bruggeman [225] es el resultado analítico de una de las aproximaciones de medio efectivo que predicen propiedades ópticas y electrónicas de materiales compuestos. Esta ecuación relaciona la función dieléctrica de cada uno de los compuestos del material junto con sus fracciones relativas de la siguiente manera:

$$f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{ef}} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{ef}} = 0 \quad \text{Ec. 7.1}$$

donde  $\varepsilon_a$  y  $\varepsilon_b$  son las funciones dieléctricas de cada uno de los compuestos del medio,  $f_a = V_a/V$  y  $f_b = V_b/V$  son las densidades volumétricas, y  $V_a$  y  $V_b$  son los volúmenes totales de los dos compuestos, respectivamente.

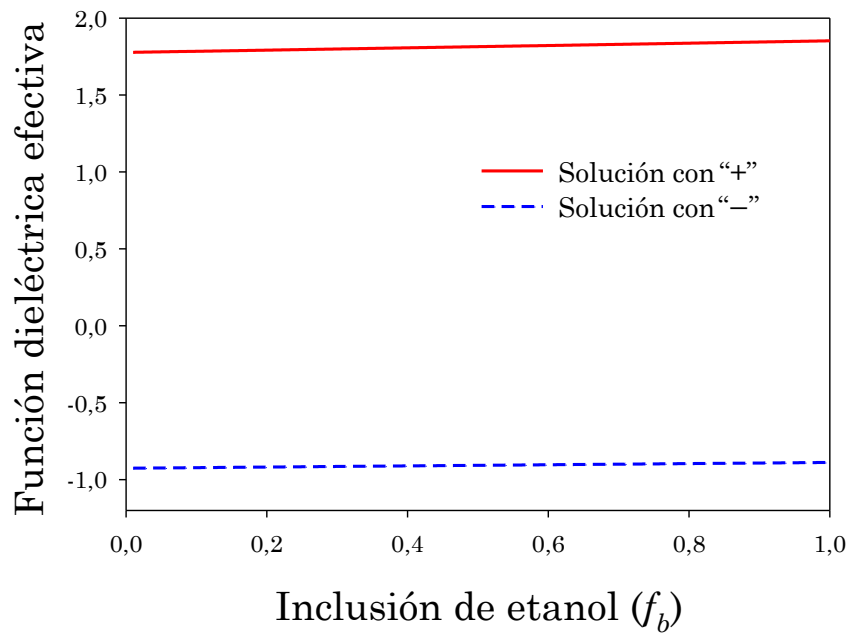
Debido a que solamente se consideran dos compuestos a la hora de calcular la función dieléctrica efectiva, se tiene que  $V_a + V_b = V$ , consecuentemente  $f_a + f_b = 1$ , por lo tanto, con la suma de cada uno de los porcentajes relativos se conforma el 100% del volumen total. Despejando la función dieléctrica efectiva ( $\varepsilon_{ef}$ ) de la Ec. 7.1 se obtiene una expresión cuadrática, considerando que  $f_a = 1 - f_b$ :

$$2(\varepsilon_{ef})^2 + (3f_b(\varepsilon_a - \varepsilon_b) + \varepsilon_b - 2\varepsilon_a)\varepsilon_{ef} - \varepsilon_a\varepsilon_b = 0 \quad \text{Ec. 7.2}$$

cuya solución viene dada por:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{2\varepsilon_a + 3f_b(\varepsilon_b - \varepsilon_a) - \varepsilon_b}{4} \pm \frac{\sqrt{9f_b^2(\varepsilon_a - \varepsilon_b)^2 + 6f_b(\varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_b - 2\varepsilon_a) + (\varepsilon_b + 2\varepsilon_a)^2}}{4} \quad \text{Ec. 7.3}$$

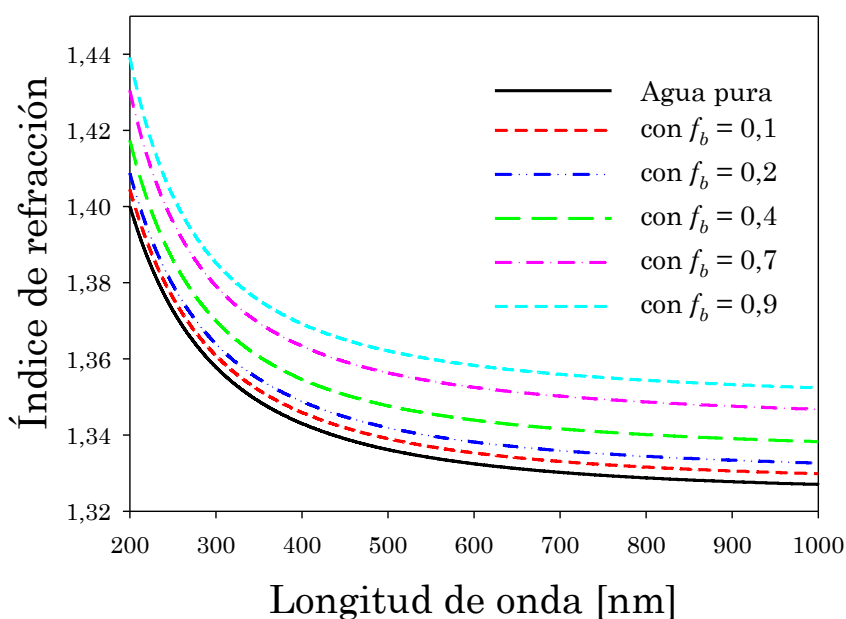
En la Figura 7.1 se muestran las soluciones anteriores de la ecuación de Bruggeman, considerando el signo “+” y “−” para agua con etanol en función del porcentaje de inclusión de este último ( $f_b$ ). Para la solución usando el signo “−” se obtiene una función dieléctrica negativa, resultado que no tiene sentido físico cuando se están estudiando solventes dieléctricos. Por tal motivo, se trabajará de aquí en adelante con la solución positiva de la Ec. 7.3.



**Figura 7.1:** Soluciones de la ecuación de Bruggeman (Ec. 7.3) para agua con etanol en función del porcentaje de inclusión de este último ( $f_b$ ).

Finalmente, se puede determinar el índice de refracción de agua contaminada  $N_{ef}(\lambda) = \sqrt{\epsilon_{ef}(\lambda)}$ , a partir de la Ec. 7.3 utilizando el signo positivo.

En la Figura 7.2 se muestra el comportamiento del índice de refracción del agua en función de la longitud de onda para diferentes porcentuales de inclusión de etanol.



**Figura 7.2:** Índice de refracción del agua contaminada con diferentes grados de inclusión de etanol en función de la longitud de onda.

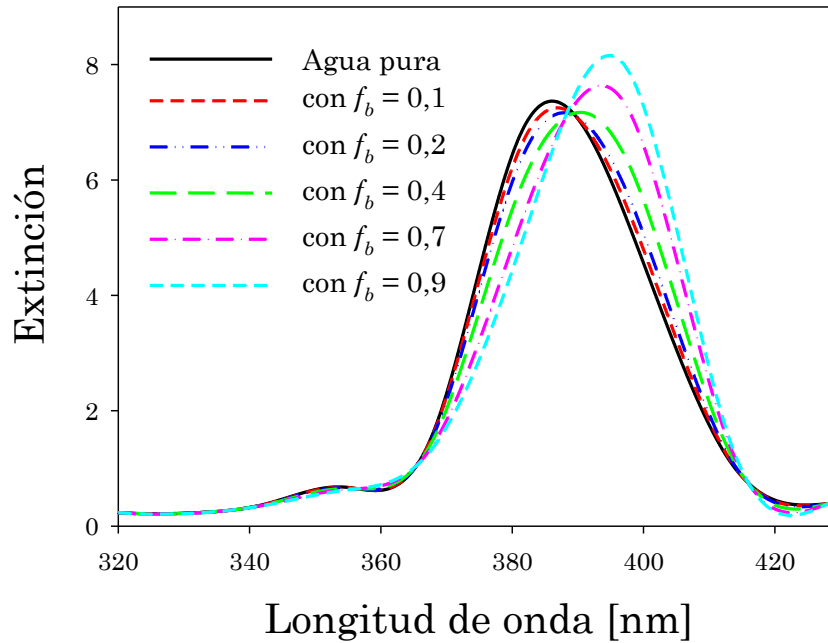
A partir del resultado anterior, se observa cómo el índice de refracción del agua con etanol tiende a valores más grandes, para todo el rango espectral (200 nm - 1000 nm), conforme la inclusión de etanol incrementa. A continuación se muestra cómo influyen estas variaciones del índice de refracción del medio en los espectros de extinción de partícula simple de Ag.

## 7. 2. Espectros de extinción de NPs de Ag en agua contaminada con etanol

Al considerar el índice de refracción modificado del agua contaminada con etanol, se calcula el espectro de extinción de NPs de Ag mediante las ecuaciones detalladas en la Sección 2. 1. En la Figura 7.3 se muestran los espectros de extinción teóricos de una NP de Ag con  $R=10$  nm en agua contaminada con diferentes porcentajes de inclusión ( $f_b$ ) de etanol. En los



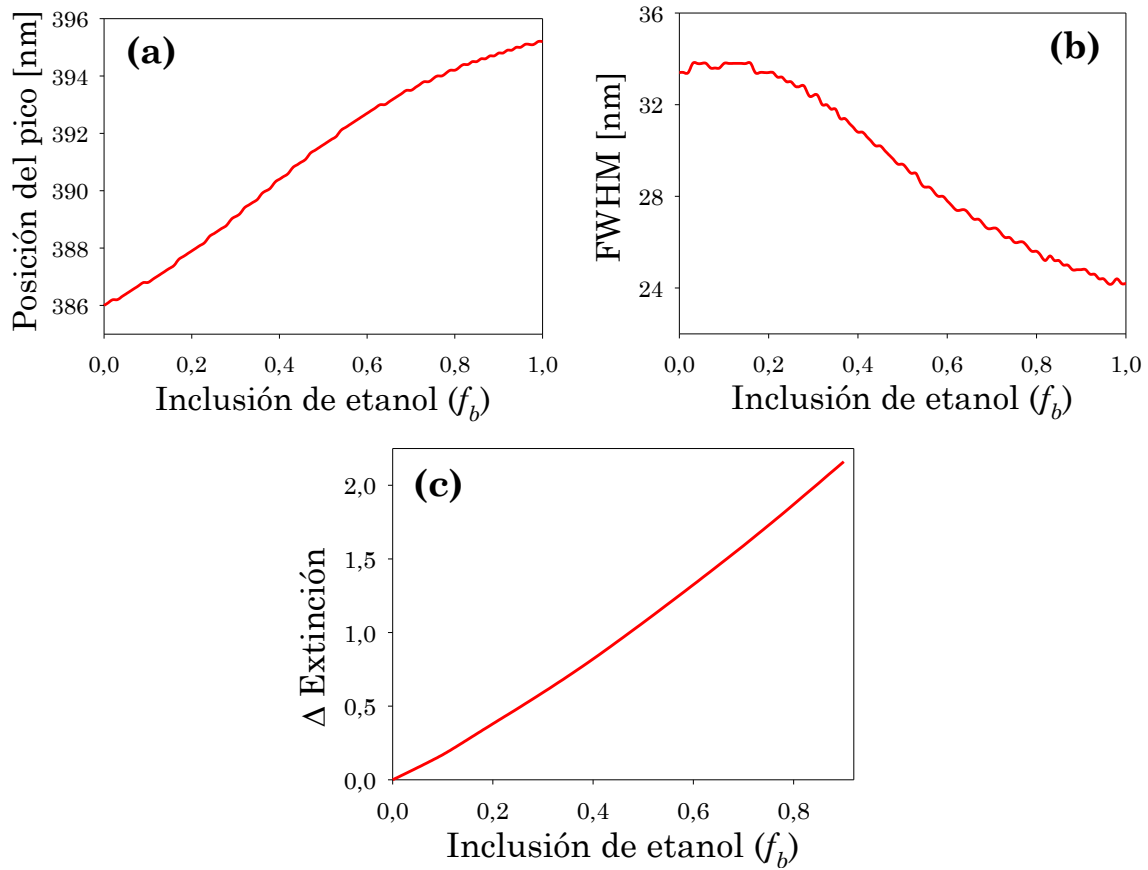
espectros se observa un evidente desplazamiento al rojo de la resonancia plasmónica con el incremento del porcentaje de etanol.



**Figura 7.3:** Espectros de extinción teóricos de NPs de Ag de  $R=10$  nm dispersas en agua contaminada con diferentes porcentajes de inclusión de etanol.

Aprovechando la aparente relación entre el cambio espectral de una suspensión coloidal de NPs de Ag en función de la cantidad de contaminante disuelto en agua, se plantea la idea de usar dichas NPs como sensores para la detección de contaminantes en agua. De esta manera, se desarrolla el estudio del comportamiento de las características espectrales (posición del pico y FWHM) de la resonancia plasmónica en función de la inclusión de etanol, como se muestra en la Figura 7.4 en los paneles (a) y (b). De la misma forma se determina la diferencia de extinción ( $\Delta$  Extinción) como la diferencia entre la posición del pico para una dada inclusión de etanol (a  $\lambda = 395$  nm) y la del pico para agua pura a esa misma longitud de onda (panel (c)). La longitud de onda seleccionada es aquélla donde el espectro con  $f_b = 0,9$  tiene el máximo de la resonancia plasmónica. Esto permite disponer

de un parámetro extra que relacione unívocamente la respuesta espectral y el grado de contaminación.



**Figura 7.4:** (a) Posición del pico y (b) FWHM de la resonancia plasmónica de los espectros de extinción teóricos de NPs de Ag de  $R=10$  nm en agua, en función a los diferentes porcentajes de inclusión de etanol. (c)  $\Delta$  Extinción (en  $\lambda = 395$  nm) en función del grado de contaminación.

En base a los resultados presentados en los paneles (a), (b) y (c) de la Figura 7.4, se nota que ambos parámetros espectrales tienen un comportamiento monótono respecto al porcentaje de inclusión de etanol en agua, indicando la versatilidad del modelo de partícula aislada como sensor plasmónico de contaminación o de modificación del índice de refracción del agua.

### 7.3. Propuesta de procedimiento experimental para la determinación del grado de contaminación en agua

Si se tiene una muestra de agua contaminada de volumen total  $V_i$  y un volumen de contaminación  $V_{cont}$  desconocido, de tal forma que la densidad volumétrica de contaminación sea:

$$f_b = \frac{V_{cont}}{V_i} \quad \text{Ec. 7.4}$$

y a esta muestra se le agregue una solución de NPs de Ag con distribución de tamaños monodispersa, con volumen  $V_{sol}$ , siendo el volumen total de la suspensión en el agua contaminada  $V = V_i + V_{sol}$ , la densidad volumétrica de contaminación se modifica, ya que resulta con una dilución mayor,

$$\delta_D = \frac{V_{cont}}{V} = \frac{V_{cont}}{V_i + V_{sol}} \quad \text{Ec. 7.5}$$

Despejando e igualando expresiones para  $V_{cont}$  de la Ec. 7.4 y la Ec. 7.5, se obtiene:

$$f_b = \frac{\delta_D(V_i + V_{sol})}{V_i} \quad \text{Ec. 7.6}$$

Este resultado analítico indica que, a partir de la medida de los parámetros espectrales de esta última suspensión de NPs, se logra determinar la densidad volumétrica final  $\delta_D$  de la solución de agua contaminada más la suspensión de NPs. Esta determinación se hace mediante la caracterización apropiada de la suspensión coloidal de NPs y de sus características espectrales, similares a las curvas mostradas en la

Figura 7.4. Luego, mediante la expresión anterior (Ec. 7.6) se determina la densidad volumétrica del contaminante de la muestra inicial.

Análogamente se puede utilizar la curva mostrada en el panel (c) de la Figura 7.4 donde, determinando  $\Delta$  Extinción en  $\lambda = 395$  nm respecto al espectro en agua pura, se puede determinar el grado de contaminación de etanol de la solución de volumen total  $V$ .

# Capítulo 8

## Conclusiones

### Desarrollo de herramientas teóricas

El análisis teórico dentro del mundo de la nanoescala es un campo de investigación constante que impulsa el desarrollo de nuevas herramientas teóricas para la mejor comprensión y/o determinación de ciertos parámetros físicos. En este contexto esta Tesis ha introducido un nuevo enfoque para determinar la función dieléctrica de estructuras esféricas de diferentes metales en la escala nanométrica. A partir de la expresión del modelo de Drude clásica con la constante de amortiguamiento corregida por tamaño y la modificación en la densidad de estados y por ende, la probabilidad de transición de los electrones ligados, se construye analíticamente una nueva expresión para la función dieléctrica como la suma de los valores experimentales en *bulk* más dos términos correctivos asociados a las contribuciones de los electrones libres y ligados. De esta manera se pudo calcular, por primera vez, la función dieléctrica de metales para estructuras esféricas nanométricas y subnanométricas, evitando el ajuste de múltiples parámetros de la función dieléctrica. Esta nueva expresión para la función dieléctrica compleja corregida por tamaño, depende sólo de tres parámetros experimentales de los metales en *bulk*: la velocidad de Fermi  $v_f$ , la frecuencia de plasma  $\omega_p$  y la constante de amortiguamiento  $\gamma_{libre}$ . La

velocidad de Fermi es bien conocida en la literatura, mientras que para los últimos dos parámetros, asociados al modelo de Drude, se desarrolló un método para determinarlos simultáneamente. Esta determinación se logra a partir del ajuste lineal de un par de funciones dependientes de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica experimental *bulk*, considerando como parámetro la frecuencia del campo. Este método se aplica para longitudes de onda grandes donde el modelo de Drude es válido, evadiendo la aproximación tradicional ( $\omega \gg \gamma_{libre}$ ) que se usa en la literatura para la determinación de los parámetros mencionados. Además, el método mejoró las incertidumbres relativas en los valores determinados (0,5 - 1,6% para  $\omega_p$  y 3 - 8% para  $\gamma_{libre}$ ), aumentando la precisión en la descripción de la función dieléctrica en un enfoque *top-down*. Como ejemplo, se mostraron los resultados para Ni, Mo, W, Pb, Zn y Na [76], donde las funciones dieléctricas complejas *bulk* calculadas mostraron mejor comportamiento que las determinadas por otros autores. De la misma forma se determinaron estos parámetros para otros metales como Au, Ag, Cu, Fe, Pt, Ti, Ta, Al y V [129, 137]. Este desarrollo teórico conceptual de la función dieléctrica se realizó para calcular la extinción de luz producida por NPs metálicas empleando la teoría de Mie. Estos cálculos se usaron para ajustar los resultados experimentales de la técnica OES y así caracterizar el tamaño, la estructura y la composición de NPs metálicas en suspensión coloidal.

## Síntesis y caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Ag

En primer lugar, se consiguió implementar la técnica FLASiS para la síntesis de suspensiones coloidales de Ag, que fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas ópticas y microscópicas. Particularmente, para las suspensiones coloidales de Ag en soluciones de st y TSC se empleó, además, un método de síntesis química mediante reducción de sales de

plata, con el fin de comparar los coloides sintetizados por FLASiS con los obtenidos químicamente.

En segundo lugar, respecto a la caracterización de las suspensiones coloidales de NPs de Ag, se determinó la distribución de tamaños, estructuras y especies de las NPs presentes en los coloides sintetizados por FLASiS en agua, solución de st [185] y solución de TSC [186], empleando dos energías por pulso (100  $\mu\text{J}$  y 500  $\mu\text{J}$ ). Igualmente, se caracterizaron suspensiones coloidales de NPs de Ag en soluciones de st y TSC sintetizadas por reducción química. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: OES, TEM, AFM y espectroscopía Raman. Los resultados de las dos primeras técnicas, tanto en agua como en soluciones acuosas de st y TSC, revelaron que las NPs tienen forma esférica con estructura simple (Ag) y core-shell ( $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$  y huecas de Ag). Para el caso en agua, las NPs simples de Ag presentan un radio modal de 1,2 nm aproximadamente (con una abundancia relativa del 85,9% para 100  $\mu\text{J}$  y del 82,1% 500  $\mu\text{J}$ ), sin embargo, la distribución de tamaños para 100  $\mu\text{J}$  es más angosta que la obtenida para 500  $\mu\text{J}$ . Respecto a las NPs de  $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$ , el espesor modal del recubrimiento se encuentra en un valor de 5,6 %R para 100  $\mu\text{J}$  (con una abundancia relativa del 13,1%) y 4,7 %R para 500  $\mu\text{J}$  (con una abundancia relativa del 16,7%), mientras que las NPs huecas de Ag tienen un radio modal alrededor de 7,8 nm (con una abundancia relativa del 1% para 100  $\mu\text{J}$  y del 1,2% 500  $\mu\text{J}$ ).

Cuando se analizan las suspensiones coloidales sintetizadas en la solución de 1% de st por FLASiS, las NPs de Ag obtienen un radio modal de 1,7 nm aproximadamente (con una abundancia relativa del 76,8% para 100  $\mu\text{J}$  y del 85,6% para 500  $\mu\text{J}$ ). Por otro lado, las NPs de  $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$  presentan un radio modal externo de 2 nm, con un intervalo de espesor de  $\text{Ag}_2\text{O}$  de 5 %R - 25 %R para 100  $\mu\text{J}$  y 5 %R - 45 %R para 500  $\mu\text{J}$ , mientras que las NPs huecas de Ag tienen un radio modal y una abundancia relativa similar a la que se obtiene en la síntesis en agua pura. Estos resultados

indican que con energías altas, se produce un mayor porcentaje de estructuras simples que al usar energías bajas. Por su parte, la síntesis química por reducción de sal en solución de 1% de st, genera NPs simples de Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O, pero no evidencia la presencia de NPs huecas. Además, tiene una abundancia relativa de NPs de Ag menor que la obtenida por FLASiS. En cuanto a las especies oxidadas, la reducción de sal produce NPs Ag@Ag<sub>2</sub>O con un espesor de recubrimiento medio de aproximadamente 10 %*R* (con una abundancia relativa cercana al 30%), mientras que en FLASiS el recubrimiento de óxido sobre las NPs de Ag se encuentra en espesores modales inferiores al 10 %*R* (con abundancia relativa cercana al 22% para 100 μJ y al 13% para 500 μJ). Estos resultados probaron que mediante FLASiS se obtienen NPs de Ag con un recubrimiento de óxido más pequeño. Particularmente para FLASiS, un aumento en la concentración de st produce un desplazamiento al rojo de la resonancia plasmónica, en los espectros de extinción, respecto al agua pura, que es más pronunciada para la energía por pulso más alta. No obstante, este desplazamiento al rojo parece saturarse para concentraciones mayores que 0,25% de st. A partir del ajuste de los espectros experimentales, se determinó un pequeño incremento del tamaño de las NPs (1,5 nm a 1,8 nm) al aumentar la concentración de st. De la misma manera, se encontró que tanto FLASiS como la reducción química de sal, producen NPs esféricas con radios en el rango de 1 nm a 3 nm, el cual ha sido reportado como un rango de tamaño altamente eficiente para la actividad bactericida [226].

Para el caso de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas por FLASiS y reducción química en una solución de 1mM de TSC, el ajuste de los espectros de extinción experimentales mostró la presencia de NPs simples de Ag y core-shell Ag@Ag<sub>2</sub>O, con radios modales externos alrededor de 1,2 nm para 100 μJ y 500 μJ, y 1,1 nm para el método químico, lo que revela que ambas rutas de síntesis producen NPs con tamaños similares. Debido a los procesos de oxidación y reducción generados durante la



ablación, las suspensiones coloidales obtenidas muestran una mayor presencia de NPs oxidadas que las preparadas por el método químico. El análisis por micro-espectroscopía Raman confirmó la presencia de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en todas las suspensiones coloidales, así como la fuerte interacción entre los iones de TSC y la superficie de las NPs en las muestras obtenidas por ablación. Al igual que como ocurre en la síntesis química para el caso de st, al emplear TSC tampoco se evidencia la presencia de NPs huecas. Sin embargo, para la síntesis por FLASiS la presencia de este tipo de NPs se encuentra en una proporción muy baja.

Por otra parte, el estudio de la influencia de la concentración de TSC sobre las características plasmónicas y la distribución de tamaños de las NPs sintetizadas por FLASiS, muestra que, el aumento de la concentración de TSC produce un incremento de la abundancia de NPs simples de Ag reduciendo la presencia de óxido alrededor de ellas, lo que implica la disminución de las NPs de tipo core-shell  $\text{Ag@Ag}_2\text{O}$  para ambas energías. A su vez, para una energía dada, la posición del pico de la resonancia plasmónica depende fuertemente de la concentración de TSC por debajo de 2 mM. Estos hechos se pueden usar para ajustar las propiedades plasmónicas seleccionando la energía por pulso del láser y la concentración de TSC adecuada.

El análisis de estabilidad de las suspensiones coloidales de NPs de Ag sintetizadas en soluciones de 1% de st y 1 mM de TSC, por ambos métodos, se llevó a cabo midiendo la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica para cada espectro experimental inmediatamente después de la preparación y durante varios meses (dos meses para la solución de st y un año para la solución de TSC). Para el caso de la solución de st, los resultados derivados de las mediciones de OES muestran que FLASiS produce coloides que se estabilizan mucho más rápido que los producidos por reducción de sal. Para la misma concentración de st, la energía menor parece producir suspensiones más estables que la energía alta. Esta mayor estabilidad

podría deberse a algún tipo de modificación de la superficie de NPs inducida por la interacción con la amilosa que evita la coalescencia y establece un límite para el tamaño. A diferencia de todos estos casos, no se obtienen suspensiones estables para la reducción de sal, ya que el pico de la resonancia plasmónica se desplaza continuamente al rojo y el FWHM aumenta sin alcanzar ningún tipo de comportamiento estacionario. Por otro lado, en las suspensiones coloidales sintetizadas en una solución de TSC, para ambos métodos de síntesis, se notaron desplazamientos al rojo del pico de la resonancia a diferentes tasas. Para ambas energías de FLASiS, este pico alcanza el régimen de saturación en la segunda semana (tasa rápida), mientras que los coloides producidos por el método de reducción de sal parecen alcanzar la saturación más allá de un año (tasa lenta). Las mediciones de potencial zeta muestran valores negativos más altos para muestras obtenidas por FLASiS, con 500  $\mu\text{J}$  de energía por pulso, respecto a las otras vías de síntesis pasado un 1 año de su fabricación. Luego de un año de envejecimiento, los coloides sintetizados por FLASiS todavía exhiben una clara y angosta resonancia plasmónica evidenciando que los mismos no han sufrido aglomeración, lo que indica las excelentes propiedades del TSC como estabilizador.

En base a estos resultados, se demostró que la síntesis de NPs de Ag por FLASiS en soluciones de st y TSC, es un método fácil y “verde” que genera estructuras estables a largo plazo sin efectos de agregación. Esta técnica tiene la ventaja de producir NPs de Ag con distribuciones de tamaño apropiadas para aplicaciones biomédicas, evitando el uso de productos químicos que no son biocompatibles. La buena estabilidad de los coloides puede impulsar su uso como aditivo antimicrobiano a largo plazo en películas, pinturas antimicóticas y compuestos antibacterianos.

## Síntesis y caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Ni

Nuevamente se implementa la técnica FLASiS para la síntesis de suspensiones coloidales de NPs de Ni en n-heptano y agua, empleando 100  $\mu\text{J}$  de energía por pulso. Estas suspensiones se analizaron mediante espectroscopía, microscopía, difracción de electrones y VSM para caracterizar su estructura, composición, tamaño y propiedades magnéticas [179, 227]. Las NPs obtenidas tienen forma esférica con estructuras simples y core-shell.

Para el primer solvente, la distribución log-normal total de tamaños presenta radios modales de 2,5 nm con dos máximos secundarios en 7 nm y 12 nm correspondiente a dos estructuras diferentes: NPs simples de Ni y huecas de Ni. Para el agua, la distribución log-normal de tamaños presentó un radio modal de 4 nm con una distribución amplia secundaria centrada en 20 nm. En este caso, las estructuras core-shell compuestas por NPs huecas de Ni, Ni-NiO y NiO-Ni contribuyen a la distribución total. En esta Tesis se discutió y reportó por primera vez, la formación de estructuras huecas de Ni y core-shell NiO-Ni durante la síntesis por FLASiS.

El estudio morfológico desarrollado por microscopía AFM concuerda con la distribución de radios externos determinada por el ajuste del espectro de extinción. El análisis de TEM demostró, independientemente, la presencia de NPs simples de Ni, core-shell Ni@NiO, NiO@Ni y huecas de Ni, hecho que confirma los resultados obtenidos utilizando la teoría de Mie al incluir las diferentes estructuras mencionadas. Debido a que OES proporciona un análisis no local de las muestras, en comparación con TEM y AFM, se concluye que OES arroja resultados estadísticamente confiables sobre la distribución de tamaños y las estructuras.

Los patrones de difracción de electrones se midieron para identificación de fase sobre las NPs observadas con microscopía TEM. El

patrón obtenido se indexó con las líneas de reflexión de Ni y NiO, confirmando la presencia de éstos en las suspensiones coloidales. La formación de especies core-shell Ni@NiO se explica por la interacción de la superficie metálica de las NPs con átomos de oxígeno desligados del solvente durante el proceso de FLASiS, lo que produce el posterior proceso de oxidación. Mientras que, la formación de NPs NiO@Ni puede surgir debido a la exposición de NPs de NiO en un entorno de bajo contenido de H<sub>2</sub> debido a la fotólisis láser. Por otro lado, se encontró la presencia de NPs huecas de Ni producidas por una migración de material desde el centro hacia la frontera de la NP, debido a la interacción de ésta con el límite de la burbuja de cavitación producida durante la síntesis por FLASiS.

## **Síntesis y caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Fe**

Las diferentes suspensiones coloidales de NPs de Fe fueron sintetizadas por FLASiS en cuatro solventes, empleando diferentes energías por pulso (70  $\mu$ J, 300  $\mu$ J y 700  $\mu$ J). Estas suspensiones fueron caracterizadas mediante técnicas como: OES, AFM, TEM, SAXS, espectroscopía Raman, difracción de electrones y VSM [228, 229].

Los espectros de extinción experimentales de los coloides obtenidos muestran un comportamiento decreciente a medida que disminuye la energía utilizada para su síntesis, lo que sugiere concentraciones decrecientes de NPs. Además, se observó un pico ensanchado de absorción en el rango de 300 nm a 400 nm en diferentes solventes: agua, solución de TSC y acetona, para las tres energías por pulso utilizadas. Este pico es atribuido a la presencia de carburo de hierro en algunos casos, y en otros a NPs con tamaños mayores a 20 nm. Estos resultados fueron reportados por primera vez en este trabajo de Tesis.

El análisis de micro-espectroscopía Raman de las diferentes suspensiones sintetizadas, prueba que las fases de magnetita, maghemita y hematita están presentes en los cuatro solventes. Los espectros Raman siempre exhiben una mezcla de las bandas asignadas a cada fase de óxido, sugiriendo que los coloides son bastante heterogéneos.

En una escala mucho más pequeña, los análisis de TEM y AFM mostraron que las NPs tienen morfología esférica, con la presencia de especies core-shell y huecas. El histograma de tamaños de AFM arroja distribuciones log-normales con radios modales en el rango de 2 nm a 4 nm dependiendo del solvente. Es interesante señalar que para el agua se obtuvo la distribución más estrecha ( $< 5$  nm), mientras que la de acetona es la más ancha ( $< 30$  nm). Los patrones de ED probaron un alto grado de cristalinidad de las NPs, donde los valores del vector  $q$  de los diferentes anillos de difracción, son compatibles con los planos de Bragg correspondientes a hematita, maghemita y magnetita, en acuerdo con los resultados de la determinación de fases obtenida por micro-espectroscopía Raman.

Las medidas de magnetización en agua y solución de TSC presentan ciclos de histéresis normales para un conjunto de NPs magnéticas con ejes de anisotropía magnética orientados aleatoriamente. Los valores de baja coercitividad y magnetización remanente encontrados en los experimentos de VSM están en acuerdo con el comportamiento superparamagnético de NPs en suspensión coloidal. Al hacer interactuar un imán de NdFeB con el coloide en agua, se observa una migración inmediata de las NPs, probando visualmente las buenas características magnéticas de la muestra. Cotejando las curvas de magnetización de las NPs magnéticas de Fe dispersas en solventes orgánicos con las curvas de las NPs de Fe dispersas en agua, las primeras revelan una susceptibilidad de campo alto menor, indicando que los efectos de la superficie se minimizan en las NPs dispersas en solventes orgánicos.

Particularmente, se comparó la saturación magnética de las suspensiones coloidales de NPs de Fe en agua y en solución de TSC: 49,3 emu g<sup>-1</sup> y 26,7 emu g<sup>-1</sup>, respectivamente. Lo anterior prueba que el TSC actúa como modificador de las NPs, disminuyendo la magnetización de saturación al introducir un efecto de desorden del spin superficial. Las distribuciones de tamaño derivadas del análisis VSM están en muy buen acuerdo con las obtenidas de las medidas AFM.

## **Formación de clusters de pocos átomos y estructuras auto-ensambladas de NPs**

A partir de los espectros de fluorescencia de las suspensiones coloidales de NPs metálicas (Ag, Ni, Al y Cu) sintetizadas por FLASiS en agua se pudo determinar la presencia de clusters de pocos átomos en todas ellas. Además, se encontró que el aluminio parece producir mayor cantidad de material ablacionado en comparación a los demás, debido a la presencia de una mayor absorción en la longitud de onda del láser de ablación. Sin embargo, como uno de los ejes principales de esta Tesis fue el estudio y caracterización de suspensiones coloidales de NPs de Ag, se realizó un estudio más detallado sobre la fluorescencia de clusters de pocos átomos de este metal y su relación con la energía de la banda prohibida  $E_{\text{gap}}$ . Según los resultados obtenidos, se encontró que los coloides sintetizados con mayor energía por pulso producen clusters de mayor  $E_{\text{gap}}$  y por lo tanto menor cantidad de átomos (menores que 10). La energía de los fotones de fluorescencia ( $\sim E_{\text{gap}}$ ) se correlacionan con el número  $N$  de átomos del clúster a través de la relación  $E_F/N^{1/3}$ , según el modelo de jellium. Los resultados de las mediciones de fluorescencia sugieren que los clusters estudiados poseen un  $N$  de 4 a 7 átomos. Este hallazgo abre un campo con nuevos desafíos tanto para la investigación básica como para desarrollos

tecnológicos de frontera, en la generación de este tipo de estructuras mediante FLASiS.

El estudio de la formación de estructuras auto-ensambladas de NPs de Fe fue realizado mediante microscopía óptica, TEM y AFM. En los dos primeros casos, el crecimiento fractal de tipo percolación y ramificado fueron observados en dos escalas diferentes: en el rango de los micrómetros y en el de varios nanómetros, manifestando invariancia bajo escala. El análisis Raman realizado en los fractales confirmó que están formados por especies de NPs que contienen diferentes óxidos de Fe. Por otro lado, en los estudios de AFM se encontraron estructuras en forma de anillo de aproximadamente 2 nm de altura y unos pocos cientos de nanómetros de diámetro. Este tipo de estructuras se observaron tanto en agua como en solución de TSC. La obtención de esta última estructura anular fue reportada por primera vez en este trabajo de Tesis.

## **Postulación de sensor de partícula simple para la detección de contaminantes en agua**

Finalmente, se realizó un estudio teórico de la dependencia de la respuesta plasmónica de una NP de Ag en un medio circundante de agua contaminada. Este estudio se llevó a cabo analizando la posición del pico y el FWHM de la resonancia plasmónica en función del grado de contaminación de etanol, que se toma en cuenta en los cálculos mediante la ecuación de Bruggeman de medio efectivo. Por último, se propone un protocolo de medida de la cantidad de contaminante presente en el solvente, usando suspensiones coloidales de NPs de Ag monodispersas sintetizadas por FLASiS para asegurar su pureza.

## 8. 1. Tareas futuras

Se prevé continuar y profundizar las líneas de investigación llevadas a cabo hasta el momento e incorporar nuevas tareas:

1. Síntesis y caracterización de NPs de metales nobles, de transición y de aleaciones en estructuras simples y core-shell por FLASiS en diferentes medios líquidos, para aplicaciones tanto en la ciencia básica como para desarrollos tecnológicos de frontera. Estudio de los procesos involucrados.
2. Caracterización de efectos no lineales mediante la técnica Z-scan de las suspensiones coloidales de NPs metálicas sintetizadas.
3. Síntesis, separación y caracterización de clusters de pocos átomos metálicos sintetizados por FLASiS. Se planea incluir medidas de espectrometría de masas.
4. Desarrollar estrategias híbridas de síntesis entre químicas y FLASiS para fabricar estructuras bimetálicas heterogéneas y así potenciar las características plasmónicas y magnéticas.



# Producido en la Tesis

Algunos de los aspectos originales presentados en este trabajo de Tesis fueron reportados en las siguientes publicaciones y comunicaciones a congresos:

## Publicaciones

1. **“Determination of plasma frequency, damping constant and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles”** Journal of Applied Physics Vol. 116, 2014. Luis J. Mendoza Herrera, David Muñetón Arboleda, Lucía B. Scaffardi and Daniel C. Schinca. (doi: 10.1063/1.4904349).
2. **“Synthesis of Ni Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in Liquids: Structure and Sizing”** Journal of Physical Chemistry C, 119 (23), 2015. David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Luis J. Mendoza Herrera, Marcela B. Fernández van Raap, Pedro Mendoza Zélis, Diego Muraca, Daniel C. Schinca and Lucía B. Scaffardi. (doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03124).
3. **“Structure, configuration, and sizing of Ni nanoparticles generated by ultrafast laser ablation in different media”** Proc. SPIE 9547, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XIII, 95473J. August 28, 2015. D. Muñetón Arboleda, J. M.

- J. Santillán, L. J. Mendoza Herrera, M. B. Fernández van Raap, D. Muraca, D. C. Schinca and L. B. Scaffardi. (doi:10.1117/12.2190421).
4. **“Size-dependent complex dielectric function of Ni, Mo, W, Pb, Zn and Na nanoparticles. Application to sizing”** Journal of Physics D: Applied Physics. Vol. 49, 2016. David Muñetón Arboleda, Jesica M J Santillán, Luis J Mendoza Herrera, Diego Muraca, Daniel C Schinca and Lucía B Scaffardi. (doi:10.1088/0022-3727/49/7/075302).
  5. **“Nanoscale dielectric function of Fe, Pt, Ti, Ta, Al and V. Application to characterization of al nanoparticles synthesized by fs laser ablation”** Plasmonics, 2016. Luis J. Mendoza Herrera, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Marcela B. Fernández van Raap, Lucía B. Scaffardi and Daniel C. Schinca. (doi: 10.1007/s11468-016-0449-1).
  6. **“Optical and Magnetic Properties of Fe Nanoparticles Fabricated by Femtosecond Laser Ablation in Organic and Inorganic Solvents”** ChemPhysChem, Vol. 18, 2017. Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Diego F. Coral, Marcela B. Fernández van Raap, Diego Muraca, Daniel C. Schinca and Lucía B. Scaffardi. (doi: 10.1002/cphc.201601279).
  7. **“Characterization and Stability of Silver Nanoparticles in Starch Solution Obtained by Femtosecond Laser Ablation and Salt Reduction”** Journal of Physical Chemistry C, Vol. 121 (19), 2017. Valeria B. Arce, Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Diego Muraca, Lucía B. Scaffardi and Daniel C. Schinca. (doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12384).
  8. **“Studies of Optical and Magnetic responses of iron Nanoparticles obtained by femtosecond laser ablation”** Proceedings Frontiers in Optics 2017, JW3A.86. David Muñetón Arboleda,

Jesica M. J. Santillán, Daniel C. Schinca and Lucía B. Scaffardi. (doi: 10.1364/FIO.2017.JW3A.86).

9. **“A simple and “green” technique to synthesize long-term stability colloidal Ag nanoparticles: fs laser ablation in a biocompatible aqueous medium”** Enviado a Materials Characterization. Proceedings Frontiers in Optics 2017, JW3A.86. David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Marcela B. Fernández van Raap, Diego Muraca, Mariela A. Fernández, Rosa M. Torres Sanchez, Daniel C. Schinca and Lucía B. Scaffardi.
10. **“In-situ observation of the redox process in plasmonic heterogeneous-photocatalyst nanoparticles”** Enviado a Nature Communications. D. Muraca, L. B. Scaffardi, J. M. J Santillán, D. Muñetón Arboleda, D. C. Schinca and J. Bettini.

## Presentaciones en congresos nacionales

1. Ponencia Mural en la 98<sup>a</sup> Reunión de Nacional de Física (98 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Resonancia Plasmónica de Nanopartículas de Aluminio en estructuras Core-Shell”*. Bariloche (Rio Negro-Argentina); Septiembre de 2013. Autores: David Muñetón Arboleda, Luis J. Mendoza, Jesica M. J. Santillán, Fabián A. Videla, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
2. Ponencia Mural en la 98<sup>a</sup> Reunión de Nacional de Física (98 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Función Dieléctrica de Aluminio: Determinación de Parámetros de Bulk y comportamiento en dimensiones Nanométricas”*. Bariloche (Rio Negro-Argentina); Septiembre de 2013. Autores: Luis J. Mendoza, David

Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Fabián A. Videla, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.

3. Ponencia Mural en la Escuela Nacional de Fotónica y Óptica “Néstor Gaggioli” y en el Taller de Óptica y Fotónica (TOPFOT) 2014, con el trabajo: *“Estudio comparativo de estabilidad de nanopartículas de plata fabricadas en agua por métodos químicos y por ablación láser usando citrato de sodio como estabilizador”* Campana – Buenos Aires (Argentina); Mayo 2014. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Florencia Ortega, Valeria B. Arce, Daniel O. Mártire, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
4. Ponencia Mural en la 99ª Reunión de Nacional de Física (99 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Determinación de parámetros de Drude para el níquel y banda plasmónica sintonizable de Nps core-shell dieléctrico-níquel”*. Tandil (Buenos Aires-Argentina); Septiembre de 2014. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Luis J. Mendoza, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
5. Ponencia Mural en la 99ª Reunión de Nacional de Física (99 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Determinación de parámetros de Drude en metales nobles y su influencia en la función dieléctrica y en la resonancia plasmónica”*. Tandil (Buenos Aires-Argentina); Septiembre de 2014. Autores: Luis J. Mendoza, David Muñetón Arboleda, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
6. Ponencia Mural en la 99ª Reunión de Nacional de Física (99 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Características plasmónicas de nanopartículas de plata generadas por ablación láser de fs en agua usando diferentes fluencias y concentraciones de citrato trisódico”*. Tandil (Buenos Aires-Argentina); Septiembre de 2014. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón

Arboleda, Valeria B. Arce, Daniel O. Mártire, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.

7. Ponencia Mural en la 3<sup>a</sup> Reunión Nanocórdoba con el trabajo: *“Determinación de tamaño de nanopartículas de plata con modificador superficial fabricadas por ablación láser de pulsos ultracortos utilizando espectroscopía de extinción óptica”*. Ciudad de Córdoba (Córdoba-Argentina); Octubre de 2014. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Daniel O. Mártire, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
8. Ponencia Mural en la 3<sup>a</sup> Reunión Nanocórdoba con el trabajo: *“Estudio de la resonancia plasmónica en el visible-infrarrojo cercano de nanopartículas core-shell dieléctrico-tantalio”*. Ciudad de Córdoba (Córdoba-Argentina); Octubre de 2014. Autores: David Muñetón Arboleda, Luis J. Mendoza, Jesica M. J. Santillán, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
9. Ponencia Mural en la 3<sup>a</sup> Reunión Nanocórdoba con el trabajo: *“Estructura, configuración y tamaño de nanopartículas de plata generadas en líquidos por ablación láser de pulsos ultracortos”*. Ciudad de Córdoba (Córdoba-Argentina); Octubre de 2014. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
10. Ponencia Mural en la 3<sup>a</sup> Reunión Nanocórdoba con el trabajo: *“Estabilidad de nanopartículas de plata obtenidas por métodos químicos y por ablación láser en presencia de almidón”*. Ciudad de Córdoba (Córdoba-Argentina); Octubre de 2014. Autores: Valeria B. Arce, Florencia Ortega, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Daniel O. Mártire, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
11. Ponencia Mural en el XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015 con el trabajo: *“Análisis de la*

- resonancia plasmónica en el uv-visible de sistemas coloidales de nanopartículas de Zn*". Rosario, (Santa Fe-Argentina); Mayo 2015. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
12. Ponencia Mural en el XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015 con el trabajo: "*Síntesis de nanopartículas de Ag por ablación láser de femtosegundos en líquidos*". Rosario, (Santa Fe-Argentina); Mayo 2015. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
13. Ponencia Mural en el XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015 con el trabajo: "*Nanopartículas de Ag y SiO<sub>2</sub>@Ag: síntesis química y análisis espectral*". Rosario, (Santa Fe-Argentina); Mayo 2015. Autores: Joaquín E. Martínez Porcel, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi, Daniel C. Schinca, Daniel O. Mártire y Valeria B. Arce.
14. Ponencia Mural en el XV Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2015 con el trabajo: "*Constante de amortiguamiento, frecuencia de plasma y función dieléctrica para Pt y Ti*". Rosario, (Santa Fe-Argentina); Mayo 2015. Autores: Luis J. Mendoza Herrera, David Muñetón Arboleda, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
15. Ponencia Mural en el Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotofísica (EEOF VI) y en el Taller de Óptica y Fotofísica (TOPFOT XI) 2015, con el trabajo: "*Análisis teórico de un sensor de nanopartícula aislada de Ag para la detección de contaminantes orgánicos en agua*". Ciudad de Corrientes – Corrientes (Argentina); Mayo 2015. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.

16. Ponencia Mural en el Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotofísica (EEOF VI) y en el Taller de Óptica y Fotofísica (TOPFOT XI) 2015, con el trabajo: *“Resonancia de Plasmón Superficial (SPR): sensor de contaminantes acuosos”*. Ciudad de Corrientes – Corrientes (Argentina); Mayo 2015. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
17. Presentación Oral en la 100<sup>a</sup> Reunión de Nacional de Física (100 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Medida de la concentración de nanopartículas metálicas en sistemas coloidales mediante espectroscopía de extinción”*. Villa de Merlo (San Luis - Argentina); Septiembre de 2015. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
18. Ponencia Mural en la 100<sup>a</sup> Reunión de Nacional de Física (100 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA) con el trabajo: *“Comportamiento electrónico de metales de transición en la nanoescala”*. Villa de Merlo (San Luis - Argentina); Septiembre de 2015. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Luis J. Mendoza Herrera, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
19. Presentación Oral en las Primeras Jornadas de Tesistas de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, con el trabajo: *“Caracterización de coloides de Ni y Ag generados por ablación láser de fs usando espectroscopía de extinción”*. La Plata (Buenos Aires - Argentina); Octubre de 2015.
20. Presentación Oral en el 4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016), con el trabajo: *“The role of AFM, HRTEM, SAXS and Optical Spectroscopy in sizing Cu, Ag, Fe and Ni nanoparticles generated by ultrafast laser ablation of solid targets in different liquid media”*. Bariloche (Rio Negro - Argentina); Abril de 2016. Autores: Marcela B. Fernández van Raap, Jesica M. J.

Santillán, Diego Muraca, David Muñetón Arboleda, Pedro Mendoza Zélis, D. F. Coral, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi. Trabajo con publicación en: *Acta Microscópica*, Vol. 25 Supp. A., 2016.

21. Presentación Oral en el III Simposio de Plasmónica, con el trabajo: “*Fabricando y analizando nanopartículas metálicas con luz*”. Tandil (Buenos Aires - Argentina); Abril de 2016.

22. Presentación Oral en la Primera Jornada de Jóvenes Ópticos y Fotofísicos de Argentina (JOFA), con el trabajo: “*Qué hacemos en el grupo de Plasmónica del CIOp?*”. Buenos Aires (Argentina); Mayo de 2016.

23. Ponencia Mural en el XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados: Nano 2016, con el trabajo: “*Generación de nanopartículas huecas metálicas inducida por ablación láser de femtosegundos en líquidos*”. Buenos Aires (Argentina); Mayo de 2016. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.

24. Ponencia Mural en el XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados: Nano 2016, con el trabajo: “*Estructuras fractales auto-ensambladas generadas a partir de Nps metálicas obtenidas por ablación láser de pulsos ultracortos*”. Buenos Aires (Argentina); Mayo de 2016. Autores: J. M. J. Santillán, D. Muñetón Arboleda, M. B. Fernández van Raap, P. Mendoza Zélis, D. Coral, D. C. Schinca, y L. B. Scaffardi.

25. Ponencia Mural en el XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados: Nano 2016, con el trabajo: “*Estabilidad de nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser en presencia de citrato trisódico y almidón soluble*”. Buenos Aires (Argentina); Mayo de 2016. Autores: V. B. Arce, D. Muñetón Arboleda, J. M. J. Santillán, L. B. Scaffardi y D. C. Schinca.



26. Ponencia Mural en el XII Taller de Óptica y Fotofísica (TOPFOT) - VII Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotofísica (EEOF), con el trabajo: *“Calibración de concentraciones de NPs en suspensiones coloidales obtenidas por ablación laser a partir de medidas de absorción”*. Buenos Aires (Argentina); Mayo de 2016. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
27. Ponencia Mural en el XII Taller de Óptica y Fotofísica (TOPFOT) - VII Encuentro de Estudiantes de Óptica y Fotofísica (EEOF), con el trabajo: *“Propiedades ópticas y distribución de tamaño de nanopartículas de Al generadas por ablación láser utilizando espectroscopía de extinción”*. Buenos Aires (Argentina); Mayo de 2016. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
28. Ponencia Mural en la 101<sup>a</sup> Reunión de Nacional de Física (101 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA), con el trabajo: *“Medida de la concentración y tamaño de nanopartículas de Ag preparadas por ablación láser de fs en agua para diferentes energías y tasas de repetición”*. San Miguel de Tucumán (Tucumán - Argentina); Septiembre de 2016. Autores: D. Muñetón Arboleda, J. M. J. Santillán, D. C. Schinca y L. B. Scaffardi.
29. Ponencia Mural en la 101<sup>a</sup> Reunión de Nacional de Física (101 RNF) de la Asociación de Física Argentina (AFA), con el trabajo: *“Análisis espectral y estabilidad de coloides de plata sintetizados por ablación láser ultrarrápida en acetona”*. San Miguel de Tucumán (Tucumán - Argentina); Septiembre de 2016. Autores: J. M. J. Santillán, D. Muñetón Arboleda, L. B. Scaffardi y D. C. Schinca.
30. Ponencia Mural en la 4<sup>a</sup> Reunión Nanocórdoba con el trabajo: *“Nanofilms metálicos para detección de contaminantes: resonancia plasmónica”*. Villa de Carlos Paz (Córdoba-Argentina); Mayo de 2017.

Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.

31. Ponencia Mural en la 4ª Reunión Nanocórdoba con el trabajo: *“Nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser de pulsos ultracortos: una síntesis verde”*. Villa de Carlos Paz (Córdoba-Argentina); Mayo de 2017. Autores: Valeria B. Arce, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
32. Ponencia Mural en el XVII Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017 con el trabajo: *“Estudio de propiedades plasmónicas de NPs de aleación Al-Cu generadas mediante ablación laser de femtosegundo”*. San Carlos de Bariloche, (Rio Negro-Argentina); Mayo 2017. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Osvaldo Fornaro, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
33. Ponencia Mural en el XVII Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017 con el trabajo: *“Nanopartículas de hierro sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos en medios acuosos”*. San Carlos de Bariloche, (Rio Negro-Argentina); Mayo 2017. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Diego F. Coral, Marcela B. Fernández van Raap, Diego Muraca, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
34. Ponencia Mural en el XVII Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017 con el trabajo: *“Efecto del shell de SiO<sub>2</sub> en las características plasmónicas de nanopartículas de plata generadas por ablación láser de fs”*. San Carlos de Bariloche, (Rio Negro-Argentina); Mayo 2017. Autores: Valeria B. Arce, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.

35. Ponencia Mural en las VII Jornadas de Jóvenes Investigadores y Extensionistas, con el trabajo: *“Aplicación de nanopartículas de plata como sensores de contaminantes orgánicos”*. La Plata (Argentina); Agosto 2017. Autores: Celeste S. Demaría, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi, Daniel C. Schinca, Daniel O. Mártire y Valeria B. Arce.
36. Ponencia Mural en la 102ª Reunión de la Asociación Física Argentina, con el trabajo: *“Estudio de propiedades plasmónicas de sistemas coloidales de Nps Al/Cu sintetizados por ablación laser de femtosegundo”*. La Plata (Argentina); Septiembre de 2017. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Osvaldo Fornaro, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
37. Ponencia Mural en la 102ª Reunión de la Asociación Física Argentina, con el trabajo: *“Variación de la resonancia plasmónica de NPs de plata en mezclas de dimetilsulfóxido y agua”*. La Plata (Argentina); Septiembre de 2017. Autores: Celeste S. Demaría, David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Lucía B. Scaffardi, Daniel C. Schinca, Daniel O. Mártire y Valeria B. Arce.

## **Presentaciones en congresos internacionales**

1. Ponencia Mural en la Escuela Internacional de Invierno XVII Giambiagi 2015, con el trabajo: *“Characterization by optical extinction spectroscopy of Ag Nps synthesized by fs laser ablation using different stabilizers”*. Buenos Aires (Argentina); Agosto 2015. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Valeria B. Arce, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
2. Ponencia Mural en Optics + Photonics 2015, con el trabajo: *“Structure, configuration and sizing of Ni nanoparticles generated by*

- ultrafast laser ablation in different media*". San Diego, California (USA); Agosto 2015. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Luis J. Mendoza Herrera, Marcela B. Fernández van Raap, Diego Muraca, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
3. Ponencia Mural en Optics + Photonics 2015, con el trabajo: "*Activities of the CIOp-UNLP Student Chapter in the International Year of Light 2015*". San Diego, California (USA); Agosto 2015.
  4. Presentación Oral en la IX Reunión Iberoamericana de Óptica RIAO/OPTILAS, con el trabajo: "*Optical Extinction Spectroscopy for characterization of metal nanoparticles fabricated by laser ablation*". Pucón (Chile); Noviembre de 2016. Autores: D. Muñetón Arboleda, J. M. J. Santillán, D. C. Schinca y L. B. Scaffardi.
  5. Ponencia Mural en la IX Reunión Iberoamericana de Óptica RIAO/OPTILAS, con el trabajo: "*Study of silver colloids plasmonic characteristics obtained by ultrafast laser ablation in liquid media*". Pucón (Chile); Noviembre de 2016. Autores: J. M. J. Santillán, D. Muñetón Arboleda, L. B. Scaffardi y D. C. Schinca.
  6. Presentación Oral en XVI Brazilian Materials Research Society Meeting, con el trabajo: "*Characterization of magnetic nanoparticles synthesized ultrafast laser ablation*". Gramado (Brasil); Septiembre de 2017. Autores: Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Diego F. Coral, Marcela B. Fernández van Raap, Diego Muraca, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.
  7. Ponencia Mural en XVI Brazilian Materials Research Society Meeting, con el trabajo: "*Characterization of iron NPs in organic solvents obtained by green ultrashort pulse laser ablation synthesis*". Gramado (Brasil); Septiembre de 2017. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Diego F. Coral, Diego Muraca,

Marcela B. Fernández van Raap, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.

8. Ponencia Mural en XVI Brazilian Materials Research Society Meeting, con el trabajo: *“Stability of Ag NPs in starch solution synthesized by chemical reduction and femtosecond laser ablation”*. Gramado (Brasil); Septiembre de 2017. Autores: Valeria B. Arce, Jesica M. J. Santillán, David Muñetón Arboleda, Diego Muraca, Lucía B. Scaffardi y Daniel C. Schinca.
9. Ponencia Mural en Fronteries in Optics and Laser Science 2017, con el trabajo: *“Studies of Optical and Magnetic responses of iron Nanoparticles obtained by femtosecond laser ablation”*. Washington D. C. (USA); Septiembre de 2017. Autores: David Muñetón Arboleda, Jesica M. J. Santillán, Daniel C. Schinca y Lucía B. Scaffardi.



# Bibliografía

- [1] Bönnemann H. and Richards R. M., “Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 10, pp. 2455–2480, 2001.
- [2] Das S. K. and Marsili E., “Bioinspired Metal Nanoparticle: Synthesis, Properties and Application,” in *Nanomaterials*, Rahman M M, Ed. Croacia: InTech, 2011, ch. 11, pp. 253-274.
- [3] Chen C. C., Herhold A. B., Johnson C. S. and Alivisatos A. P., “Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals,” *Science*, vol. 276, pp. 398–401, 1997.
- [4] Puntès V. F., Krishnan K. M. and Alivisatos A. P., “Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt,” *Science*, vol. 291, pp. 2115–2117, 2001.
- [5] Andrade A. L., Valente M. A., Ferreira J. M. F. and Fabris J. D., “Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite,” *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 1753–1757, 2012.
- [6] Hou Y. and Gao S. , “Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pp. 1510–1512, 2003.
- [7] Sun S. Murray C. B., Weller D., Folks L. and Moser A., “Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices,” *Science*, vol. 287, pp. 1989–1992, 2000.
- [8] Beecroft L. L. and Ober C. K., “Nanocomposite Materials for Optical Applications,” *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 1302–1317, 1997.

- [9] Kvítek O., Siegel J., Hnatowicz V. and Švorčík V., “Noble Metal Nanostructures Influence of Structure and Environment on Their Optical Properties,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, pp. 743684-15, 2013.
- [10] Li W. R. Xie X. B., Shi Q. S., Zeng H. Y., Yang Y. S. and Chen Y. B., “Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on Escherichia Coli,” *Applied Microbiology Biotechnology*, vol. 85, pp. 1115-1122, 2010.
- [11] Elechiguerra J. L., Burt J. L., Morones J. R., Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H. H. and Yacaman M. J., “Interaction of silver nanoparticles with HIV-1,” *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 3, pp. 1–10, 2005.
- [12] Lara H. H., Ayala-Núñez N. V., Ixtapan-Turrent L. and Rodríguez-Padilla C., “Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1,” *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 8, pp. 1–10, 2010.
- [13] Xiang D.-X., Chen Q., Pang L. and Zheng C.-L., “Inhibitory effects of silver nanoparticles on H1N1 influenza A virus in vitro,” *Journal of Virol Methods*, vol. 178, no. 1, pp. 137–142, 2011.
- [14] Mori Y., Ono T., Miyahira Y., Nguyen V. Q., Matsui T. and Ishihara M., “Antiviral activity of silver nanoparticle/chitosan composites against H1N1 influenza A virus,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, pp. 1–6, 2013.
- [15] Monteiro D. R., Gorup L. F., Silva S., Negri M., de Camargo E. R., Oliveira R., Barbosa D. B. and Henriques M., “Silver colloidal nanoparticles: antifungal effect against adhered cells and biofilms of *Candida albicans* and *Candida glabrata*,” *Biofouling*, vol. 27, pp. 711–719, 2011.
- [16] Haes A. J. and Van Duyne R. P., “A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 124, no. 35, pp. 10596–10604, 2002.



- [17] Riboh J. C., Haes A. J., McFarland A. D., Yonzon C. R. and Van Duyne R. P., "A nanoscale optical biosensor: real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [18] Abreu A. S., Oliveira M., de Sá A., Rodrigues R. M., Cerqueira M. A., Vicente A. A. and Machado, A. V., "Antimicrobial Nanostructured Starch Based Films for Packaging," *Carbohydrate Polymers*, vol. 129, pp. 127-134, 2015.
- [19] Kanmani P. and Rhim J. W., "Physicochemical Properties of Gelatin/Silver Nanoparticle Antimicrobial Composite Films," *Food Chemistry*, vol. 148, pp. 162-169, 2014.
- [20] Han G., Ghosh P. and Rotello V. M., "Functionalized gold nanoparticles for drug delivery," *Nanomedicine*, vol. 2, no. 1, pp. 113-123, 2007.
- [21] Ghosh P., Han G., De M., Kim C. K. and Rotello V. M., "Gold nanoparticles in delivery applications," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, no. 11, pp. 1307-1315, 2008.
- [22] Kong F. Y., Zhang J. W., Li R. F., Wang Z. X., Wang W. J. and Wei W., "Unique Roles of Gold Nanoparticles in Drug Delivery, Targeting and Imaging Applications," *Molecules*, vol. 22, p. 1445, 2017.
- [23] Rodríguez-Llamazares S., Merchán J., Olmedo I., Marambio H. P., Muñoz J. P., Jara P., Sturm J. C., Chornik B., Peña O., Yutronic N. and Kogan M. J., "Ni/Ni oxides nanoparticles with potential biomedical applications obtained by displacement of a nickel-organometallic complex," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, pp. 3820-3827, 2008.
- [24] Cao L., Shu X., Liang D. and Wang C., "Study on transient absorption spectrum of tungsten nanoparticle with HepG2 tumor cell," *Spectroscopy and Spectral Analysis*, vol. 34, pp. 1914-1916, 2014.

- [25] Elango G. and Roopan S. M., “Green synthesis, spectroscopic investigation and photocatalytic activity of lead nanoparticles,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 39, pp. 367-373, 2015.
- [26] Huanbuttaa K., Sriamornsak P., Luangtana-anan M., Limmatvapirat S., Puttipipatkachorn S., Lim L.-Y., Terada K. and Nunthanid J., “Application of multiple stepwise spinning disk processing,” *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 0, pp. 303–311, 2013.
- [27] Choi H.-J., Choi J.-S., Park B.-J., Eom J.-H., Heo S.-Y., Jung M.-W., An K.-S. and Yoon S.-G., “Enhanced transparency, mechanical durability, and antibacterial activity of zinc nanoparticles on glass substrate,” *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 1-9, 2014.
- [28] Salema W., Leitnera D. R., Zingla F. G., Schratterc G., Prassle R., Goesslerd W., Reidla J. and Schild S., “Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*,” *International Journal of Medical Microbiology*, vol. 305, pp. 85–95, 2015.
- [29] Singh K. P., Timilsina U., Tamang H. K., Thapa S. and Agarwal A., “Synthesis of Zinc Nanoparticles by Wet Chemical Method and Study of Enhancement of the Antimicrobial Activity of Antibiotics by Zinc Nanoparticles,” *Journal of Nepal Association for Medical Laboratory Sciences*, vol. 11, pp. 54-58, 2012.
- [30] Muralisankar T., Bhavan P. S., Radhakrishnan S., Seenivasan C., Manickam N. and Srinivasan V., “Dietary supplementation of zinc nanoparticles and its influence on biology, physiology and immune responses of the freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii*,” *Biological Trace Element Research*, vol. 160, pp. 56-66, 2014.
- [31] Siddiqui M. A., Saquib Q., Ahamed M., Farshori N. N., Ahmad J., Wahab R., Khan S. T., Alhadlaq H. A., Musarrat J., Al-Khedhairi A. A. and Pant A. B., “Molybdenum nanoparticles-induced cytotoxicity, oxidative stress, G2/M arrest, and DNA damage in mouse skin fibroblast cells (L929),” *Colloids Surface B* 125 73, vol. 125, pp. 73-81, 2015.

- [32] Hdz-García H. M., Pech-Canul M. I., Muñoz-Arroyo R., Mtz-Enriquez A. I., Acevedo-Dávila J. L., M. J. and Reyes-Valdés F. A., “304 stainless steel brazing incorporating tungsten nanoparticles,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 215, pp. 1–5, 2015.
- [33] Taran N. Y., Gonchar O. M., Lopatko K. G., Batsmanova L. M., Patyka M. V. and Volkogon M. V., “The effect of colloidal solution of molybdenum nanoparticles on the microbial composition in rhizosphere of *Cicer arietinum* L.,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 289, 2014.
- [34] Gokak I. B. and Taranath T. C., “Seed germination and growth responses of *Macrotyloma uniflorum* (Lam.) Verdc. exposed to Zinc and Zinc nanoparticles,” *International Journal of Environmental Science*, vol. 5, pp. 840-847, 2015.
- [35] Park J., Kang E., Son S. U., Park H. M., Lee M. K., Kim J., Kim K. W., Noh H.-J., Park J.-H., Bae C. J., Park J.-G. and Hyeon T., “Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction,” *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 429-434, 2005.
- [36] Ramírez-Meneses E., Betancourt I., Morales F., Montiel-Palma V., Villanueva-Alvarado C. C. and Hernández-Rojas M. E., “Superparamagnetic nickel nanoparticles obtained by an organometallic approach,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 365–374, 2011.
- [37] Theivasanthi T. and Alagar M., “Innovation of Superparamagnetism in Lead Nanoparticles,” *Physics and Technical Sciences*, vol. 1, pp. 39-45, 2013.
- [38] Wei X., Wang M. S., Bando Y. and Golberg D., “Thermal stability of carbon nanotubes probed by anchored tungsten nanoparticles,” *Science and Technology of advanced Materials*, vol. 12, p. 044605, 2011.

- [39] Ismail R. A., Al-Jawad S. M. H. and Hussein N., "Preparation of n-ZnO/p-Si solar cells by oxidation of zinc nanoparticles: effect of oxidation temperature on the photovoltaic properties," *Applied Physics A*, vol. 117, pp. 1977–1984, 2014.
- [40] Bhaduri B. and Verma N., "A zinc nanoparticles-dispersed multi-scale web of carbonmicro-nanofibers for hydrogen production step of ZnO/Znwater splitting thermochemical cycle," *Chemical engineering research and design*, vol. 92, pp. 1079-1090, 2014.
- [41] Couto G. G., Klein J. J., Schreiner W. H., Mosca D. H., de Oliveira A. J. A. and Zarbin A. J. G. , "Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 311, pp. 461–468, 2007.
- [42] Ni X., Zhao Q., Zheng H., Li B., Song J., Zhang D. and Zhang X., "A Novel Chemical Reduction Route towards the Synthesis of Crystalline Nickel Nanoflowers from a Mixed Source," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 23, pp. 4788–4793, 2005.
- [43] Cheng J. Zhang X. and Ye Y., "Synthesis of nickel nanoparticles and carbon encapsulated nickel nanoparticles supported on carbon nanotubes," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 91–95, 2006.
- [44] Orozco-Henao J. M., Coral D. F., Muraca D., Moscoso-Londoño O., Mendoza Zélis P., Fernández Van Raap M. B., Sharma S. K., Pirota K. R. and Knobel M., "Effects of Nanostructure and Dipolar Interactions on Magnetohyperthermia in Iron Oxide Nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 12796–12809, 2016.
- [45] Périgo E. A., Hemery G., Sandre O., Ortega D., Garaio E., Plazaola F. and Teran F. J., "Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia," *Applied Physics Reviews*, vol. 2, p. 041302, 2015.
- [46] Landázuri N., Tong S., Suo J., Joseph G., Weiss D., Sutcliffe D. J., Giddens D. P., Bao G. and Taylor W. R., "Magnetic Targeting of Human Mesenchymal Stem Cells with Internalized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles," *Small*, vol. 9, no. 23, pp. 4017–4026, 2013.

- [47] Wang Y. X. J., "Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application," *Quantitative Imaging in Medicine and Surgery*, vol. 1, pp. 35–40, 2011.
- [48] Veisheh O., Gunn J. W. and Zhang M., "Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 62, pp. 284–304, 2010.
- [49] Xu R., Xie T., Zhao Y. and Li Y., "Quasi-homogeneous catalytic hydrogenation over monodisperse nickel and cobalt nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 18, pp. 055602–055605, 2007.
- [50] Liu Y., Su G., Zhang B., Jiang G. and Yan B., "Nanoparticle-based strategies for detection and remediation of environmental pollutants.," *Analyst*, vol. 136, no. 5, pp. 872–877, 2011.
- [51] Liu J., Zhao Z. and Jiang G., "Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water," *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 6949–6954, 2008.
- [52] Wessells C. D., Peddada S. V., Huggins R. A. and Cui Y., "Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes for Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 5421–5425, 2011.
- [53] Tolles W. M., "Nanoscience and Nanotechnology in Europe," *Nanotechnology*, vol. 7, no. 2, pp. 59-105, 1996.
- [54] Pimpang P., Sutham W., Mangkorton N., Mangkorton P., Choopun S. and Mai C., "Effect of Stabilizer on Preparation of Silver and Gold Nanoparticle Using Grinding Method," *Chiang Mai Journal of Science*, vol. 35, pp. 250-257, 2008.
- [55] Cushing B. L., Kolesnichenko V. L. and O'Connor C. J., "Recent Advances in The Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [56] Dahl J. A., Maddux B. L. and Hutchison J. E., "Toward Greener Nanosynthesis," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2228-2269, 2007.

- [57] Masala O. and Seshadri R., "Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles," *Annual Review of Materials Research*, vol. 34, pp. 41-81, 2004.
- [58] Mafuné F., Kohno J.-Y., Takeda Y., Kondow T. and Sawabe H., "Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 35, pp. 8333–8337, 2000.
- [59] Amendola V., Scaramuzza S., Agnoli S., Granozzi G., Meneghetti M., Campo G., Bonanni V., Pineider F., Sangregorio C., Ghigna P., Polizzi S., Riello P., Fiameni S. and Nodari L., "Laser generation of iron-doped silver nanotruffles with magnetic and plasmonic properties," *Nano Research*, vol. 8, no. 12, pp. 4007-4023, 2015.
- [60] Zamiri R., Azmi B. Z., Ahangar H. A., Zamiri G., ShahrilHusin M. and Wahab Z. A., "Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles in Natural Polymers Using Laser Ablation," *Bulletin Materials Science*, vol. 35, pp. 727-731, 2012.
- [61] Zhang D., Gökce B. and Barcikowski S., "Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications," *Chemical reviews*, vol. 117, no. 5, pp. 3990-4103, 2017.
- [62] Desarkar H. S., Kumbhakar P. and Mitra, A. K., "One-step synthesis of Zn/ZnO hollow nanoparticles by the laser ablation in liquid technique," *Laser Physics Letters*, vol. 10, pp. 055903–8, 2013.
- [63] Santillán J. M. J., Videla F. A., Fernández van Raap M. B., Muraca D., Scaffardi L. B. and Schinca, D. C., "Influence of size-corrected bound-electron contribution on nanometric silver dielectric function. Sizing through optical extinction spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, pp. 435301–10, 2013.
- [64] Scaffardi L. B., Pellegrini N., de Sanctis O. and Tocho J. O., "Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 158-163, 2005.

- 
- [65] Schinca D. C., Scaffardi L. B., Videla F. A., Torchia G. A., Moreno P. and Roso, L., "Silver-Silver Oxide Core-Shell Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation: Core and Shell Sizing by Extinction Spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, pp. 215102-215109, 2009.
- [66] Amendola V. and Meneghetti M., "Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV- vis Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 4277-4285, 2009.
- [67] Santillán J. M. J., Videla F. A., Fernández van Raap M. B., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Size dependent Cu dielectric function for plasmon spectroscopy: Characterization of colloidal suspension generated by fs laser ablation," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, pp. 054319-054326, 2012.
- [68] Santillán J. M. J., Videla F. A., Scaffardi L. B. and Schinca D. C., "Plasmon Spectroscopy for Subnanometric Copper Particles: Dielectric Function and Core-Shell Sizing," *Plasmonics*, vol. 3, pp. 1-10, 2012.
- [69] Mie G., "Beiträge zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metall-Lösungen," *Annalen der Physik*, vol. 25, pp. 377-445, 1908.
- [70] Bohren C. F. and Huffman D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley Interscience, 1983.
- [71] Johnson P. B. and Christy R. W., "Optical constants of the noble metals," *Physics Review*, vol. 6, pp. 4370-4379, 1972.
- [72] Kreibig U. and Fragstein C. V., "The limitation of electron mean free path in small silver particles," *Zeitschrift für Physik*, vol. 224, pp. 307-323, 1969.
- [73] Johnson P. B. and Christy R. W., "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd," *Physical Review B*, vol. 9, p. 5056, 1974.
- [74] Draine B. T. and Brandon Hensley, "Magnetic nanoparticles in the interstellar medium: emission spectrum and polarization," *The Astrophysical Journal*, vol. 765, no. 159, pp. 1-23, 2013.

- [75] Norrman S., Andersson T., Granqvist C. G. and Hunderi O., "Optical absorption in discontinuous gold films," *Solid State Communications*, vol. 23, pp. 261-265, 1977.
- [76] Muñetón Arboleda D., Santillán J. M. J., Mendoza Herrera L. J., Muraca D., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Size-dependent complex dielectric function of Ni, Mo, W, Pb, Zn and Na nanoparticles. Application to sizing," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, no. 7, p. 075302, 2016.
- [77] Oluwafemi O. S., Vuyelwa N., Scriba M. and Songca S. P., "Green Controlled Synthesis of Monodispersed, Stable and Smaller Sized Starch-Capped Silver Nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 106, pp. 332-336, 2013.
- [78] Ortega-Arroyo L., San Martin-Martinez E., Aguilar-Mendez M. A., Cruz-Orea A., Hernandez-Pérez I. and Glorieux C., "Green synthesis method of silver nanoparticles using starch as capping agent applied the methodology of surface response: Starch," *Die Stärke 2013*, vol. 65, pp. 814-821, 2013.
- [79] Niemeyer C. M., "Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science," *Angewandte Chemie International*, vol. 40, pp. 4128-4158, 2001.
- [80] Bae C. H., Nam S. H. and Park S. M., "Formation of silver nanoparticles by laser ablation of silver arget in NaCl solution," *Applied Surface Science*, vol. 197, pp. 628–634, 2002.
- [81] Flores C.Y., Diaz C., Rubert A., Benítez G.A., Moreno M.S., Fernández Lorenzo de Mele M.A., Salvarezza R.C., Schilardi P.L. and Vericat C., "Spontaneous adsorption of silver nanoparticles on Ti/TiO<sub>2</sub> surfaces. Antibacterial effect on *Pseudomonas aeruginosa*," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 350, pp. 402–408, 2010.
- [82] Liu B., Hu Z., Che Y., Chen Y. and Pan X., "Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 044103, 2007.



- [83] Amoruso S., Bruzzese R., Wang X., Nedialkov N. N. and Atanasov P. A., “Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, pp. 331–340, 2007.
- [84] Dudoitis V., Ulevicius V., Raciukaitis G., Špirkauskaitė N. and Plauškaite K., “Generation of metal nanoparticles by laser ablation,” *Lithuanian Journal of Physics*, vol. 51, pp. 248–259, 2011.
- [85] Jaleh B., Torkamany M. J., Golbedaghi R., Noroozi M., Habibi S., Samavat F., Jaberian Hamedan V. and Albeheshti L., “Preparation of Nickel Nanoparticles via Laser Ablation in Liquid and Simultaneously Spectroscopy,” *Advanced Materials Research*, vol. 403, pp. 4440-4444, 2012.
- [86] Jung H. J. and Choi M. Y., “Specific Solvent Produces Specific Phase Ni Nanoparticles: A Pulsed Laser Ablation in Solvents,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 14647–14654, 2014.
- [87] Musaev O. R., Yan J., Dusevich V., Wrobel J. M. and Kruger M. B., “Ni nanoparticles fabricated by laser ablation in water,” *Applied Physics A*, vol. 116, no. 2, pp. 735-739, 2014.
- [88] Liu P., Cai W. and Zeng H., “Fabrication and Size-Dependent Optical Properties of FeO Nanoparticles Induced by Laser Ablation in a Liquid Medium,” *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112(9), , vol. 112, no. 9, pp. 3261–3266, 2008.
- [89] Vitta Y., Piscitelli V., Fernandez A., Gonzalez-Jimenez F. and Castillo J., “ $\alpha$ -Fe nanoparticles produced by laser ablation: Optical and magnetic properties,” *Chemical Physics Letters*, vol. 512, pp. 96–98, 2011.
- [90] Amendola V., Riello P. and Meneghetti M., “Magnetic Nanoparticles of Iron Carbide, Iron Oxide, Iron@Iron Oxide, and Metal Iron Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 5140 –5146, 2011.

- [91] Amendola V., Riello P., Polizzi S., Fiameni S., Innocenti C., Sangregorio C. and Meneghetti M., “Magnetic iron oxide nanoparticles with tunable size and free surface obtained via a “green” approach based on laser irradiation in water,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 18665 – 18673, 2011.
- [92] Wei Y., Han B., Hu X., Lin Y., Wang X. and Deng X., “Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and their Magnetic Properties,” *Procedia Engineering*, vol. 27, pp. 632-637, 2012.
- [93] Maneeratanasarn P., Khai T.V., Choi B.G. and Shim K.B., “The effect of laser energy on the preparation of iron oxide by a pulsed laser ablation in ethanol,” *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, vol. 22, pp. 134-138, 2012.
- [94] Wilcoxon J. P., Martin J. E., Parsapour F., Wiedenman B. and Kelley D. F., “Photoluminescence from nanosize gold clusters,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 9137-913, 1998.
- [95] Ledo-Suárez A., Rivas J., Rodríguez-Abreu C. F., Rodríguez M. J., Pastor E., Hernández-Creus A., Oseroff S. B. and Lopez-Quintela M. A., “Facile Synthesis of Stable Subnanosized Silver Clusters in Microemulsions,” *Angewandte Chemie*, vol. 119, pp. 8979 – 8983, 2007.
- [96] Ledo A., Martínez F., López-Quintela M.A. and Rivas J., “Synthesis of Ag clusters in microemulsions: A time-resolved UV–vis and fluorescence spectroscopy study,” *Physica B*, vol. 398, pp. 273–277, 2007.
- [97] Vázquez-Vázquez C., Bañobre-López M., Mitra A., López-Quintela M. A. and Rivas J., “Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions,” *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 8208–8216, 2009.
- [98] Santiago González B., Rodríguez M. J., Blanco C., Rivas J., López-Quintela M. A. and Gaspar Martinho J. M., “One Step Synthesis of the Smallest Photoluminescent and Paramagnetic PVP-Protected Gold Atomic Clusters,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4217–4221, 2010.

- [99] Lu Y., Wei W. and Cheng W., "Copper nanoclusters: Synthesis, characterization and properties," *Chinese Science Bulletin*, vol. 57, no. 1, pp. 41-47, 2012.
- [100] Zheng J., Zhou C., Yu M. and Liu J., "Different sized luminescent gold nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 14, pp. 1-11, 2012.
- [101] Kretschmann E. and Raether H., "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 23, no. 12, pp. 2135-2136, 1968.
- [102] Xia Y., Gates B., Yin Y. and Lu Y., "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 10, pp. 693-713, 2000.
- [103] Prodan E., Nordlander P. and Halas N. J., "Electronic Structure and Optical Properties of Gold Nanoshells," *Nano Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 1411-1415, 2003.
- [104] Jiang J., Bosnick K., Maillard M. and Brus L., "Single Molecule Raman Spectroscopy at the Junctions of Large Ag Nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 37, pp. 9964-9972, 2003.
- [105] Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Khlebtsov B. N. and Khlebtsov N. G., "Measurement of Mean Size and Evaluation of Polydispersity of Gold Nanoparticles from Spectra of Optical Absorption and Scattering," *Optics and Spectroscopy*, vol. 96, no. 1, pp. 128-135, 2004.
- [106] Haes A. J., Hall W. P., Chang L., Klein W. L. and Van Duyne R. P., "A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer's Disease," *Nano Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 1029-1034, 2004.
- [107] Moran A. M., Sung J., Hicks E. M., Van Duyne R. P. and Spears K. G., "Second Harmonic Excitation Spectroscopy of Silver Nanoparticle Arrays," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 10, pp. 4501-4506, 2005.

- [108] Dieringer J. A., McFarland A. D., Shah N. C., Stuart D. A., Whitney A. V., Yonzon C. R., Young M. A., Zhang X. and Van Duyne R. P., "Introductory Lecture Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications," *Faraday Discuss*, vol. 132, pp. 9-26, 2006.
- [109] Anker J. N., Paige Hall W., Lyandres O., Shah N. C., Zhao J. and Van Duyne R. P., "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 442-453, 2008.
- [110] Santillán J. M. J., Scaffardi L. B., Schinca D. C. and Videla F. A., "Determination of nanometric Ag<sub>2</sub>O film thickness by surface plasmon resonance and optical waveguide mode coupling techniques," *Journal of Optics*, vol. 12, no. 4, pp. 045002-045009, 2010.
- [111] Tikhonov A. N., *Equations of Mathematical Physics*. New York: The Macmillan Company, 1963.
- [112] Born M. and Wolf E., *Principles of Optics*. Londres: Cambridge University Press, 1999.
- [113] Jackson J. D., *Classical Electrodynamics*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [114] Watson G.N., *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*. Londres: Cambridge University Press, 1995.
- [115] Stratton J., *Electromagnetic Theory*. New York: McGraw -Hill Company, 1941.
- [116] Lorentz H. A., "The motion of electrons in metallic bodies I, II and III," *KNAW, Proceedings*, vol. 7, pp. 438-453, 585-593, 684-691, 1905.
- [117] Merlín R., "Notas del Curso: Procesos Electrodinámicos en Medios Sólidos," in *Modelo de Lorentz*, Buenos Aires, 2013.
- [118] Drude P., "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Annals of Physics*, vol. 1, p. 566, 1900.

- [119] Genzel L., Martin T.P. and Kreibig U., “Dielectric function and plasma resonances of small metal particles,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 21, pp. 339-346, 1975.
- [120] Wood D. M. and Ashcroft N.W., “Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles,” *Physics Review*, vol. 25, p. 6255, 1982.
- [121] Kreibig U. and Vollmer M., *Optical properties of metal clusters.*: Springer, 1995.
- [122] Coronado E. and Schatz G., “Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 3926-3934, 2003.
- [123] Inouye H., Tanaka K., Tanahashi I. and Hirao K., “Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticles system,” *Physics Review*, vol. 57, pp. 11334-11340, 1998.
- [124] Scaffardi L. B., Schinca D. C., Lester M., Videla F. A., Santillán J. M. J. and Abraham Ekeröth R. M., “Size-Dependent Optical Properties of Metallic Nanostructures in VU-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization,” in *UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization*, Challa Kumar, Ed. Berlín: Springer-Verlag, 2013, pp. 179–223.
- [125] Santillán J. M. J., *Tesis doctoral: Estudio de las propiedades ópticas de materiales nanoestructurados y aplicaciones*. La Plata, Argentina: Universidad Nacional de La Plata, 2013.
- [126] Logunov S.L., Ahmadi T.S., El-Sayed M.A., Khoury J.T. and Whetten R.L., “Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy,” *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 101, pp. 3713-3719, 1997.
- [127] Boyen H. G., Kästle G., Weigl F. and Koslowski B., “Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters,” *Science*, vol. 30, pp. 1533-1536, 2002.
- [128] Scaffardi L. B. and Tocho J. O., “Size dependence of refractive index of gold,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1309–1315, 2006.

- [129] Mendoza Herrera L. J., Muñetón Arboleda D., Schinca D. C. and L. B. Scaffardi, "Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, pp. 233105–8, 2014.
- [130] Ordal M. A., Bell R. J., Alexander R. W. Jr., Long L. L. and Querry M. R., "Optical properties of Au, Ni, and Pb at submillimeter wavelengths," *Applied Optics*, vol. 26, pp. 744–752, 1987.
- [131] Ordal M. A., Bell R. J., Alexander R. W. Jr., Newquist L. A. and Querry M. R., "Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths," *Applied Optics*, vol. 27, pp. 1203–1209, 1988.
- [132] Rakić A. D., Djurišić A. B., Elazar J. M. and Majewski M. L., "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5271–5283, 1998.
- [133] Motulevich G. P. and Shubin A. A., "The optical constants of zinc," *Soviet Physics JETP*, pp. 2924–2926, 1969.
- [134] Inagaki T., Emerson L. C., Arakawa E. T. and Williams M. W., "Optical properties of solid Na and Li between 0.6 and 3.8 eV," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 2305–2313, 1976.
- [135] Mosteller L. P. Jr. y Wooten F., "Optical Properties of Zn," *Physical Review*, vol. 171, pp. 743–749, 1968.
- [136] Blaber M. G., Arnold M. D. y Ford M. J., "Search for the ideal plasmonic Nanoshell: The effects of surface scattering and alternatives to gold and silver," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 3041–3045, 2009.
- [137] Mendoza Herrera L. J., Muñetón Arboleda D., Santillán J. M. J., Fernández van Raap M. B., Scaffardi L. B. and Schinca D. C., "Nanoscale Dielectric Function of Fe, Pt, Ti, Ta, Al, and V: Application to Characterization of Al Nanoparticles Synthesized by Fs Laser Ablation," *Plasmonics*, 2016.

- 
- [138] Weaver J. H., Lynch D. W. and Olson C. G., "Optical properties of V, Ta, and Mo from 0.1 to 35 eV," *Physical Review B*, vol. 1, pp. 501-516, 1974.
- [139] Golovashkin A. I. and Motulevich G. P., "Optical properties of lead in the visible and infrared spectral ranges," *Soviet Physics JETP*, vol. 26, pp. 881-887, 1968.
- [140] Lenham A. P. and Treherne D. M., "The optical constants of single crystals of cadmium and zinc," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 83, pp. 1059-1063, 1964.
- [141] Kittel C., *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [142] Petrovykh D. Y., Altmann K. N., Höchst H., Laubscher M., Maat S., Mankey G. J. and Himpse F. J., "Spin-dependent band structure, Fermi surface, and carrier lifetime of permalloy," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 23, pp. 3459-3461, 1998.
- [143] Bezuglyi E. V., Burma N. G., Deineka E. Y., Fil V. D. and Kaufmann H.-J., "Zero sound in normal and superconducting molybdenum," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 40, pp. 7867-7876, 1991.
- [144] Choi D., Moneck M., Liu X., Oh S. J., Kagan C. R., Coffey K. R. and Barmak K., "Crystallographic anisotropy of the resistivity size effect in single crystal tungsten nanowires," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2591, 2013.
- [145] Ashcroft N. W. and Mermin N. D., *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [146] Sellmeier W., "Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen," *Annalen der physik*, vol. 219, no. 6, p. 272, 1871.
- [147] Palik E. D., *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York: Academic Press, 1985.

- [148] Santillán J. M. J., Scaffardi L. B. and Schinca, D. C., “Quantitative Optical Extinction-Based Parametric Method for Sizing a Single Core–Shell Ag–Ag<sub>2</sub>O Nanoparticle,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, pp. 105104-105108, 2011.
- [149] Schinca D. C. and Scaffardi L. B., “Core and shell sizing of small silver coated nanospheres by optical extinction spectroscopy,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 49, pp. 495712-495719, 2008.
- [150] Rosensweig R. E., “Heating magnetic fluid with alternating magnetic field,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 252, pp. 370–374, 2002.
- [151] Mafuné F., Kohno J., Takeda Y. and Kondow T., “Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 35, pp. 9111-9117, 2000.
- [152] Mafuné F., Kohno J., Takeda Y. and Kondow T., “Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 7575-7577, 2002.
- [153] Mafuné F., Kohno J., Takeda Y. and Kondow T., “Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 8555-8561, 2002.
- [154] Mafuné F., Kohno J., Takeda Y. and Kondow T., “Formation of Stable Platinum Nanoparticles by Laser Ablation in Water,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 4218-4223, 2003.
- [155] Dolgaev S. I., Simakin A. V., Voronov V. V., Shafeev G. A. and Bozon-Verduraz F., “Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment,” *Applied Surface Science*, vol. 186, pp. 546-551, 2002.
- [156] Kazakevich P. V., Simakin A. V., Voronov V. V. and Shafeev G. A., “Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids,” *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 4373-4380, 2006.



- [157] Scaramuzza S., Zerbetto M. and Amendola V, "Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Environment by Laser Ablation with Geometrically Confined Configurations: Insights to Improve Size Control and Productivity," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 17, pp. 9453-9463, 2016.
- [158] Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A. V. and Chichkov B. N., "Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water," *Applied Physics A*, vol. 87, pp. 47-55, 2007.
- [159] Barcikowski S., Menéndez-Manjón A., Chichkov B. N., Brikas M. and Račiukaitis G., "Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablation in liquid flow," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 083113, 2007.
- [160] Kabashin A. V. and Meunier M., "Femtosecond laser ablation in aqueous solutions: a novel method to synthesize non-toxic metal colloids with controllable size," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 59, pp. 354-359, 2007.
- [161] Scaffardi L., Tocho J. O., Yebrin L. and Cantera C., "Sizing particles used in the leather industry by light scattering," *Optical Engineering*, vol. 35, pp. 52-56, 1996.
- [162] Garcés Vernier I., Sotolongo O., Hernández M. P., Scaffardi L., García-Ramos J. V. and Rivas L., "Determination of particle size distribution of particles on aerosols and suspensions by ultraviolet-visible-near infrared absorbance measurements. A new procedure for absorbing particles," *Physica Status Solidi B*, vol. 220, pp. 583-586.
- [163] Salata O. V., "Applications of nanoparticles in biology and medicine," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 2, pp. 1-6, 2004.
- [164] Gao J., Gu H. and Xu B., "Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, pp. 1097-1107, 2009.

- [165] Gazit E., “Self-assembled peptide nanostructures: the design of molecular building blocks and their technological utilization,” *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 1263–1269, 2007.
- [166] Lieber C. M., “One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications,” *Solid State Communications*, vol. 107, pp. 607–616, 1998.
- [167] Kinkhabwala A., Yu Z., Fan S., Avlasevich Y., Müllen K. and Moerner W. E., “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna,” *Nature Photonics*, vol. 3, pp. 654–657, 2009.
- [168] Fernández J. G., Almeida C. A., Fernández-Baldo M. A., Felici E., Raba J. and Sanz M. I., “Development of Nitrocellulose Membrane Filters Impregnated with Different Biosynthesized Silver Nanoparticles Applied to Water Purification,” *Talanta*, vol. 146, pp. 237-243, 2016.
- [169] Kim J. S., Kuk E., Yu K. N., Kim J. H., Park S. J., Lee H. J., Kim S. H., Park Y. K., Park Y. H., Hwang Ch. Y., Kim Y. K., Lee Y. S., Jeong D. H. and Cho M. H., “Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles,” *Nanomedicine*, vol. 3, no. 1, pp. 95-101, 2007.
- [170] Lara H. H., Ayala-Nuñez N. V., Ixtapan-Turrent L. and Rodriguez-Padilla C., “Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles Against Multidrug-Resistant Bacteria,” *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 26, pp. 615–621, 2010.
- [171] Rai M., Yadav A. and Gade A, “Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials,” *Biotechnology Advances*, vol. 27, no. 1, pp. 76-83, 2009.
- [172] Bellotti N., Romagnoli R., Quintero C., Domínguez-Wong C., Ruiz F. and Deyá C., “Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 86, pp. 33–40, 2015.

- 
- [173] Grade S., Eberhard J., Jakobi J., Winkel A., Stiesch M. and Barcikowski S., "Alloying colloidal silver nanoparticles with gold disproportionally controls antibacterial and toxic effects," *Gold Bull*, vol. 47, pp. 83–93, 2014.
- [174] Zamiri R., Zakaria A., Ahangar H. A., Darroudi M., Zamiri G., Rizwan Z. and Drummen G.P.C., "The Effect of Laser Repetition Rate on the LASiS Synthesis of Biocompatible Silver Nanoparticles in Aqueous Starch Solution," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 8, pp. 233-244, 2013
- [175] Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O. M. and Iatì M. A., "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 20, p. 203002, 2017.
- [176] Li Y., Moon K. S. and Wong C. P., "Monolayer-protected silver nanoparticle-based anisotropic conductive adhesives: enhancement of electrical and thermal properties," *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, pp. 1573–1578, 2005.
- [177] Chatterjee K., Banerjee S. and Chakravorty D., "Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles," *Physical Reviews B*, vol. 66, p. 085421, 2002.
- [178] Santillán J. M. J., Videla F. A., Fernández van Raap M. B., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Analysis of the structure, configuration, and sizing of Cu and Cu oxide nanoparticles generated by fs laser ablation of solid target in liquids," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 134305, 2013.
- [179] Muñetón Arboleda D., Santillán J. M. J., Mendoza Herrera L. J., Fernández van Raap M. B., Mendoza Zélis P., Muraca D., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Synthesis of Ni Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in Liquids: Structure and Sizing," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 23, pp. 13184-13193, 2015.
- [180] Yan Z., Bao R. and Chrisey D. B., "Excimer laser ablation of a Pt target in water: the observation of hollow particles," *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 145609–8, 2010.

- [181] Yan Z., Bao R., Wright R. N. and Chrisey D. B., “Hollow nanoparticle generation on laser-induced cavitation bubbles via bubble interface pinning,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, pp. 124106–3, 2010.
- [182] Yan Z., Bao, R., Huang, Y. and Chrisey, D. B., “Hollow Particles Formed on Laser-Induced Bubbles by Excimer Laser Ablation of Al in Liquid,” *Journal of Physics Chemistry C*, vol. 114, pp. 11370–11374, 2010.
- [183] Niu K. Y., Yang J., Kulinich S. A., Sun J. and Du X. W. , “Hollow nanoparticles of metal oxides and sulfides: Fast preparation via laser ablation in liquid ,” *Langmuir*, vol. 26, p. 16652–16657, 2010.
- [184] Martina I., Wiesinger R., Jembrih-Simbürger D. and Schreiner M., “Micro-Raman Characterisation of Silver Corrosion Products: Instrumental Set Up and Reference Database,” *e-Preservation Science*, vol. 9, pp. 1-8, 2012.
- [185] Arce V. B., Santillán J. M. J., Muñetón Arboleda D., Muraca D., Scaffardi L. B. and Schinca D. C., “Characterization and Stability of Silver Nanoparticles in Starch Solution Obtained by Femtosecond Laser Ablation and Salt Reduction,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 19, pp. 10501-10513, 2017.
- [186] Muñetón Arboleda D., Santillán J. M. J., Arce V. B., Fernández van Raap M. B., Muraca D., Fernández M. A., Torres Sanchez R. M., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., “A simple and “green” technique to synthesize long-term stability colloidal Ag nanoparticles: fs laser ablation in a biocompatible aqueous medium,” *Enviado a Materials Characterization*, 2018.
- [187] Socrates G. , *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., Socrates G., Ed.: Wiley, 2001.
- [188] Wang C. B., Deo G. and Wachs I. E., “Interaction of Polycrystalline Silver with Oxygen, Water, Carbon Dioxide, Ethylene, and Methanol: in Situ Raman and Catalytic Studies,” *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 103, pp. 5645-5656, 1999.

- 
- [189] Kizil R., Irudayaraj J. and Seetharaman K., "Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy," *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 50, pp. 3912-3918, 2002.
- [190] Cael J. J., Koenig J. L. and Blackwell J., "Infrared and Raman Spectroscopy of Carbohydrates. Part III: Raman Spectra of the Polymorphic Forms of Amylose," *Carbohydrate Research*, vol. 29, pp. 123-134, 1973.
- [191] Cael J. J., Koenig J. L. and Blackwell J., "Infrared and Raman Spectroscopy of Carbohydrates. Part VI: Normal Coordinate Analysis of V-Amylose," *Biopolymers*, vol. 14, pp. 1885-1903, 1975.
- [192] Vigneshwaran N., Nachane R. P., Balasubramanya R. H. and Varadarajan P. V. A., "Novel One-Pot 'Green' Synthesis of Stable Silver Nanoparticles Using Soluble Starch," *Carbohydrate Research*, vol. 314, pp. 2012-2018, 2006.
- [193] Khan Z., Singh T., Hussain J., Obaid A. Y., AL-Thabaiti S. A. and El-Mossalamy E. H., "Starch-Directed Green Synthesis, Characterization and Morphology of Silver Nanoparticles," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 102, pp. 578- 584, 2013.
- [194] Navarro A. S., Martino M. N. and Zaritzky N. E., "Viscoelastic Properties of Frozen Starch-Triglycerides Systems," *Journal of Food Engineering*, vol. 34, pp. 411-427, 1997.
- [195] Miles M. J., Morris V. J. and Ring S. G., "Gelation of amylose," *Carbohydrate Research*, vol. 257-269, p. 135, 1985.
- [196] Macdonald I. D. G. and Smith W. E., "Orientation of Cytochrome c Adsorbed on a Citrate-Reduced Silver Colloid Surface," *Langmuir*, vol. 12, no. 3, pp. 706-713, 1996.
- [197] Kerker M., Wang D. S. and Chew H., "Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles," *Applied Optics*, vol. 19, pp. 3373-3388, 1980.

- [198] Wang X., He T., Wen H., Xu C., Zuo J. and Liu F. C., "Surface-enhanced Raman scattering from citrate, azobenzene, pyridine and cyanine dyes adsorbed on Ag<sub>2</sub>O colloids," *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 53, pp. 1411–1417, 1997.
- [199] Vinogradova E., Tlahuice-Flores A., Velazquez-Salazar J. J., Larios-Rodriguez E. and Jose-Yacamán M., "Surface-enhanced Raman scattering of N-acetylneuraminic acid on silver nanoparticle surface," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, pp. 730–735, 2014.
- [200] Torres Sánchez R. M., Boix A. and Mercader R. C., "Grinding assistance in the transformation of gibbsite to corundum," *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 712–717, 2002.
- [201] Goya G. F., Fonseca F. C., Jardim R. F., Muccillo R., Carreño N. L. V., Longo E. and Leite E. R., "Magnetic dynamics of single domain Ni nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 6531–6533, 2003.
- [202] Lima Jr. E., Torres T. E., Rossi L. M., Rechenberg H. R., Berquo T. S., Ibarra A., Marquina C., Ibarra M. R. and Goya G. F., "Size dependence of the magnetic relaxation and specific power absorption in iron oxide nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, pp. 1654–1668, 2013.
- [203] Medford J. A., Johnston-Peck A. C. and Tracy, J. B., "Nanostructural Transformations During the Reduction of Hollow and Porous Nickel Oxide Nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 155–159, 2013.
- [204] Stoner E. C. and Wohlfarth E. P., "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 240, pp. 599–642, 1948.
- [205] Zhang X. X., Wen G. H., Huang S., Dai L., Gao R. and Wang Z. L., "Magnetic properties of Fe nanoparticles trapped at the tips of the aligned carbon nanotubes," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 231, no. 1, pp. 9–12, 2001.

- 
- [206] Van der Laan G. P. and Beenackers A. A. C. M., "Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review," *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 41, pp. 255–318, 1999.
- [207] Vannice M. A., "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals," *Journal of Catalysis*, vol. 50, pp. 228–236, 1977.
- [208] Khare V., Kraupner A., Manton A., Jelacic A., Thunemann A. F., Giordano C. and Taubert A., "Stable iron carbide nanoparticle dispersions in [Emim][SCN] and [Emim][N(CN)<sub>2</sub>] ionic liquids," *Langmuir*, vol. 26, pp. 10600 – 10605, 2010.
- [209] Chernyshova I. V., Hochella Jr M. F. and Madden A. S., "Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 1736 – 1750, 2007.
- [210] Chourpa I., Douziech-Eyrolles L., Ngaboni-Okassa L., Fouquenot J.-F., Cohen-Jonathan S., Souce M., Marchais H. and Dubois P., "Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy," *Analyst*, vol. 130, pp. 1395 – 1403, 2005.
- [211] Krishnan T. S., "Raman Spectrum of Crystalline Sodium Citrate," *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 36, pp. Sec. A, PL XIII, 1953.
- [212] Munro C. H., Smith W. E., Garner M., Clarkson J. and White P. C., "Characterization of the Surface of a Citrate-Reduced Colloid Optimized for Use as a Substrate for Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering," *Langmuir*, vol. 11, pp. 3712 – 3720, 1995.
- [213] Kerker M., Siiman O., Bumm L. A. and Wang D.-S., "Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver," *Applied Optics*, vol. 19, pp. 3253 – 3255, 1980.

- [214] Li X., Elliott D. W. and Zhang W., “Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, pp. 111 – 122, 2006.
- [215] Stadelmann P. (2016) J E M S - S A A S. [Online]. <http://www.jems-saas.ch>
- [216] Crangle J. and Goodman G. M., “The Magnetization of Pure Iron and Nickel,” *Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 321, pp. 477 – 491, 1971.
- [217] Novotny L. and Henkel C., “Van der Waals versus optical interaction between metal nanoparticles,” *Optics Letters*, vol. 33, no. 9, pp. 1029 - 1031, 2008.
- [218] Santillán J. M. J., Fernández van Raap M. B., Mendoza Zélis P., Coral D., Muraca D., Schinca D. C. and Scaffardi, L. B., “Ag Nanoparticles Formed by Femtosecond Pulse Laser Ablation in Water: Self-Assembled Fractal Structures,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 86, 2015.
- [219] Pope M., and Swenberg C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. New York, USA: Oxford Science Publications, 1999.
- [220] Negishi Y., Nakazaki T., Malola S., Takano S., Niihori Y., Kurashige W., Yamazoe S., Tsukuda T. and Häkkinen H., “A Critical Size for Emergence of Nonbulk Electronic and Geometric Structures in Dodecanethiolate-Protected Au Clusters,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 3, pp. 1206–1212, 2015.
- [221] J. Y. Hariba, *A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yield*. Stanmore: Jobin Yvon Hariba Limited, 2003.
- [222] Bransden B. H. and Joachain C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, 2nd ed.: Prentice Hall, 2003.
- [223] Sapoval B., *Universalités et fractales*, 1st ed., Flammarion, Ed.: Champs Université, 2001.



- [224] Witten Jr T. A. and Sander L. M., "Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon," *Physics Review Letters*, vol. 47, pp. 1400–1403, 1981.
- [225] Wang M. and Pan N., "Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, no. 1, pp. 1-30, 2008.
- [226] Marambio-Jones C., Hoek E. M. V., "A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1531-1551, 2010.
- [227] Muñetón Arboleda D., Santillán J. M. J., Mendoza Herrera L. J., Fernández van Raap M. B., Muraca D., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Structure, configuration, and sizing of Ni nanoparticles generated by ultrafast laser ablation in different media," *Proc. SPIE 9547, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XIII*, pp. 95473J-95473J-9, 2015.
- [228] Santillán J. M. J., Muñetón Arboleda D., Coral D. F., Fernández van Raap M. B., Muraca D., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Optical and Magnetic Properties of Fe Nanoparticles Fabricated by Femtosecond Laser Ablation in Organic and Inorganic Solvents," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 9, pp. 1192-1209, 2017.
- [229] Muñetón Arboleda D., Santillán J. M. J., Schinca D. C. and Scaffardi L. B., "Studies of Optical and Magnetic responses of iron Nanoparticles obtained by femtosecond laser ablation," *Proceedings Frontiers in Optics*, vol. 86, p. JW3A, 2017.



# Agradecimientos

Realmente se me hace difícil resumir en palabras escritas y en pocas líneas, todos los sentimientos y ganas de agradecer que me surgieron en los años de trabajo para mi formación doctoral. Innumerables personas y muchas instituciones han puesto su granito de arena para contribuir directa o indirectamente con este tan anhelado logro. Así que aprovecho este espacio para rendirles homenaje y darles agradecimientos por todos esos momentos de apoyo, consejo, información, estímulo, enseñanza, buena compañía, experiencia, discusión, crítica y vivencia.

Obviamente encabezando el podio está mi familia, que sin su compañía e irremplazable apoyo no hubiese podido conseguir absolutamente nada de lo que hoy compone mi vida. La palabra “¡GRACIAS!” que les doy no tiene como llenar el verdadero sentimiento que quiero mostrarles. A Ceci, mi mamá, le digo que esas palabras moralizantes, de apoyo, de logística emocional son invaluable; siempre creíste en mí y vos sos una de las principales razones por lo que hoy soy lo que soy. A Johny, mi “hermanito” que sólo me lleva 13 años. Pocas personas como él aparecen en el mundo tan perseverantes y tenaces; valores que me transmitió completamente y por eso le debo la fortaleza y la crianza que me llevaron a tomar decisiones que muchas veces no fueron ni serán fáciles de tomar y de llevar adelante. A mi papá, porque siempre creyó en mí, constantemente tuvo palabras de ánimo para cuando eran necesarias y está presente en cada paso que voy dando en mi vida. A Natalia, porque sos

como mi hermana mayor que comparte a mi lado mis logros, mis cercanías familiares. Pero lo que más le agradezco a ella, es haber puesto ese par de felicidades en mi vida: Sofi y Jose. Jose que cada vez que lo veo me sorprende lo vertiginoso de su aprendizaje, me hace sentir muy orgulloso de las cosas que va incluyendo en su corta vida. Y Sofi, quien es básicamente el ser humanito que más quiero en la faz de la tierra, sin lugar a duda, el ser más dulce. Mis dos sobrinos llenan de felicidad mi vida y de sonrisas en los ratitos compartidos. A toda mi familia les agradezco mucho todo el amor que me dan, motor que me hace ir para adelante.

En el andar de la vida aparecen múltiples bifurcaciones que fui tomando mientras decidía en el camino. Lo curioso es que todas ellas me pusieron en la cabeza querer meterme en el mundo de la plasmónica, y con eso me pusieron de frente a mis padres argentinos: Lucía Scaffardi y Daniel Schinca. La experiencia de aprender de ellos, de formarme con ellos es más que asombrosa, porque es literalmente tener padres genios y geniales al mismo tiempo, que comparten sus experiencias de vida y su conocimiento académico para que crezcas integralmente. Pocos en el planeta, estoy seguro, tuvieron la suerte de que sus directores de formación doctoral hayan sido más que profesores y se sientan como “tus viejos” como dirían en Argentina. A ellos dos les agradezco la confianza puesta en un muchacho que venía de otro país a trabajar en un tema nuevo y que no tenían idea de cómo iba a ser, si iba a funcionar... Pero bueno, cinco años después me estoy doctorando y es gracias a su enseñanza, crítica, consejo y acompañamiento.

Quiero agradecerles también a las extensiones de mi familia como digo yo, a mis amigos más cercanos. *The gang*, desde chiquitos estamos compartiendo las mismas sonrisas y dificultades. Acostin, Sala, Willy, Caro, Lina, Julián, Franky, Cata, Meli y Villa les agradezco por ser tan buenos amigos, por ser tan incondicionales, por esos diciembres y eneros inolvidables. Acostin por estar disponible siempre (aunque tarde jaja), por esa espectacular

compañía. Y principalmente la presencia de Meli y Villa que son como hermanos para mí, que sin importar nada, están. En ellos siempre encuentro respuesta así la pregunta sea muy compleja, por cierto, los trámites de la adopción van en marcha. Los quiero mucho mi pareja favorita. Villa hermanito, a vos se me hace tan difícil agradecerle como a mi familia, sos literalmente otro hermano de distinta mamá. Por todo, por las palabras, por los consejos, por las idas y vueltas, por emocionarte con mis logros como si fueran tuyos, por eso te agradezco especialmente parcero.

*Las Peques*, ¿qué sería de mi vida sin el chismoseo amoroso que vivo con ustedes? Dore, Moni, Dieguito, Alan, Nite, Nata, Isa y Lily (incluyendo a Mauro y a Juanca) les agradezco todo el amor que nos brindamos, los consejos, las palabras, los momentos vividos, todo eso hace más transitable la lejanía. Moni, vos sos un completo regocijo en mi vida, me alegra mucho tenerte en ella, porque sos de esas amistades con las que se crece en el camino y de las que se aprende un montón, sabes que con vos hasta donde nos llegue el alma. Nata, no es posible no agradecerle al destino que te descubriera, sos una excelente amiga, tus palabras de ánimo, las anécdotas, la confianza; gracias por toda esa compañía, por ser tan buena parcera.

*La Migra*. Gonza, la Meli, la Vero, la Andy, Lalo y Karen a ustedes les debo la compañía y el sentimiento compartido de estar lejos de casa, de hacernos fuertes entre nosotros porque lo nuestro no está alrededor. Aprecio y atesoro todo lo vivido con ustedes, recuerdos que marcaron mi vida y que hoy hacen parte de mi formación como persona. En *la Migra* hay dos personas que quise separar por que se comportaron como hermanos en tierras nuevas, me dieron la mano en el momento de llegar a lo desconocido, Angy y Andrés, les agradezco enormemente todo lo que han hecho por mí, las palabras, las vivencias, las sentadas a ver televisión, añorar nuestro hogar, todo. Muchas gracias de verdad.

Les quiero agradecer también a mis buenos amigos del trabajo, que abrieron las puertas de sus casas y me dejaron compartir muy lindos momentos y transitar otros un poco más difíciles pero igualmente importantes: Roxy, Ema, Vale, Alejandro, Guille, Juan y Ceci. Muchas gracias amigos por darme la mano en momentos en que la necesité, por compartir posiciones de vida y carcajadas.

También les agradezco a esos colegas que son amigos de vida, César (el Coste) y Sebastián (Puche) por esa amistad incondicional y las tardes de discusiones que enriquecieron mi aprendizaje.

Por otro lado, afortunadamente aparecen personas que hacen llevadera la vida ñoña en todas partes: Guido, Lele, Emi, Perti y Gabo. Este niño interno que nos hace *geeks* no es fácil de reprimir y gracias a ustedes se puede dejar libre por momentos, cosa que me hace muy feliz. Muchas gracias muchachos por todos los ratos compartidos. Del mismo modo, le agradezco a los amigos que en entornos diferentes me acompañaron en este camino; lo chicos de capoeira: Clei, Eche, Carla y Amil y los que de compañeros de la facultad que se convirtieron en grandes amigos: Axel y Gastón. También le agradezco a Leo Alonso por los ratos de compañía, juegos y palabras de motivación.

Particularmente les agradezco a Leo y a Angy, un par de amigos con los que se comparten posiciones de vida, y sobre todo las mismas travesías. Muchas gracias muchachos por todo lo compartido y felicitaciones por esa almita que trajeron al mundo, Sebastián.

Quiero agradecerle al profesor Roberto Torroba por los consejos dados, por haber ayudado en mi formación y haberme puesto en el camino para la mejora integral como docente-investigador. De igual forma, a los profesores Edgar Rueda y John Fredy Barrera de la Universidad de Antioquia (Colombia), y Hernando García de la Universidad del Sur de Illinois (USA); por haberme dado tan buenos consejos y haberme impulsado en mi carrera. Gracias a estos empujoncitos hoy estoy consiguiendo uno de los mayores logros

de mi vida: doctorarme. Además, le agradezco al profesor Vincenzo Amendola de la Universidad de Padova (Italia) por la increíble oportunidad de estar en el viejo mundo, aprendiendo cosas nuevas, formándome, conociendo nuevos lugares, idiomas y personas. Gracias a Emanuel, Valentina, Andrea y Enrico conseguí parte de la pequeña formación en química que tengo, y por regalarme tan buenas anécdotas para toda la vida.

Finalmente, antes de agradecerle a las instituciones, quiero dedicarle, compartirle y agradecerle los logros de esta tesis a Jesica Santillán. Jesi, definitivamente este título lo comparto con vos, fuiste la palabra “adelante” cuando todo se ponía para atrás, sos la fortaleza que me faltó en momentos de desesperanza, la compañera de viaje, la mente codo a codo para hacer ciencia, la crítica para la mejora, la madurez en la desesperación. Durante todo el proceso de esta tesis doctoral tu contribución fue irremplazable, una coautoría con todas sus letras y todo su significado. Te agradezco infinitamente todo lo vivido, compartido, enseñado, disfrutado, sonreído, enfrentado, aprendido... y tantos puntos suspensivos como no se puede imaginar.

De manera muy entusiasmada le agradezco al Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp, CONICET – CIC – UNLP) por ser esa casa de ciencia en la que di tantos pasos de formación y aprendizaje. Particularmente al Dr. Jorge Tocho por la oportunidad de realizar este trabajo de Tesis en la institución, y por haberme dado la mano en los primeros meses de aterrizado en la ciudad de La Plata.

Agradezco a todo el personal del CIOp; investigadores, personal de apoyo, becarios, técnicos y administrativos. Su amabilidad y ayuda siempre facilitaron mi trabajo en la institución. Mencionando muy cariñosamente a los Dres. Myriam Tebaldi, Marcelo Trivi, Jorge Reyna, Fausto Bredice, Néstor Bolognini y Alberto Lencina, y a Daniela Bramano que siempre que pudieron me ayudaron cuando lo necesité. Especialmente agradezco a Fabián Videla por

ser un compañero tan incondicional y por estar siempre tan dispuesto a ayudarme, gracias Fabiancho.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina le agradezco de manera extraordinaria por darme la oportunidad de tener el mejor trabajo del mundo: que me pagaran por estudiar, ¡qué cosa más maravillosa!, así que agradezco al gobierno argentino por darme la oportunidad de acceder a la Beca de doctorado con países latinoamericanos, la cual cambió de razón social con el tiempo, pero ésta siempre fue mi beca. De igual forma, le agradezco a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), por permitirme la inscripción al doctorado. No todos los días uno se doctora en una institución tan prestigiosa con renombre internacional.

Un agradecimiento especial, al Dr. Diego Muraca de la Universidad de Campinas (Brasil), a la Dra. Marcela Fernández van Raap y al Dr. Diego Coral del Laboratorio de Microscopías de Fuerza Atómica y Magnética del Instituto de Física de La Plata (LMFAyM - IFLP), por su valioso tiempo, dedicación, colaboración, confianza y enseñanza a la hora de analizar las muestras que tanto nos unieron y nos hicieron divertir. Estas colaboraciones fueron de vital importancia para el desarrollo de este trabajo de Tesis.

También le agradezco a mi compañero de aprendizaje, Joaquín Mendoza, muchas gracias por tu tiempo, las explicaciones y comentarios que nutrieron en muy buena medida mi formación.

Por último, quiero agradecer a los miembros del jurado que se han elegido para evaluar este trabajo de Tesis, por todas las apreciaciones y reflexiones que fortalecieron mi aprendizaje y la forma de hacer conocer mi trabajo.

Probablemente, me haya olvidado de muchas otras personas que se relacionan directamente con aportes u otro tipo de colaboraciones para el



desarrollo de esta Tesis, a ellas quiero decirles que también les agradezco pero la emoción me nubló mucho mis recuerdos.

Muchas gracias.